

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-143045

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl. G03D 5/00
G03C 7/42

(21)Application number : 10-168968

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 16.06.1998

(72)Inventor : KOBAYASHI HIROAKI

(30)Priority

Priority number : 09243034

Priority date : 08.09.1997

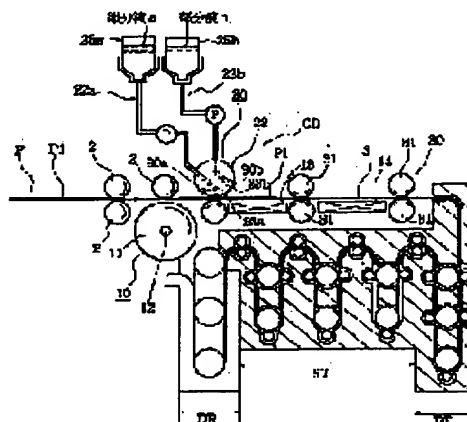
Priority country : JP

(54) AUTOMATIC DEVELOPING MACHINE FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an automatic developing machine by which developing irregularity caused at the end of photosensitive material and processing irregularity caused by the fluctuation of the mixing degree of two kinds of solution are prevented firstly, rapidness is improved secondly, solution keeping stability is improved, to put it concretely, the solution is not deposited and the oxidation deterioration of the solution is prevented thirdly, the stain of the member of the automatic developing machine caused by the run of processing solution is reduced fourthly, and the machine can be made compact fifthly.

SOLUTION: This automatic developing machine for silver halide photographic sensitive material at least having a stage for applying processing solution for silver halide photographic sensitive material is provided with a storing part in which at least two kinds of partial solution are individually stored and supply means 22a and 22b for supplying the partial solution to the silver halide photographic sensitive material after mixing. In the automatic developing machine, the parts to which the partial solution is supplied are the same part in substance.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 4 3 0 4 5

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 5 月 2 8 日

(51) Int. Cl. ⁶

G03D 5/00

G03C 7/42

識別記号

庁内整理番号

F I

G03D 5/00

G03C 7/42

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 7 O L (全 3 3 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 1 6 8 9 6 8

(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 6 月 1 6 日

(31) 優先権主張番号 特願平 9 - 2 4 3 0 3 4

(32) 優先日 平 9 (1 9 9 7) 9 月 8 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 0 0 1 2 7 0

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

(72) 発明者 小林 弘明

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式

会社内

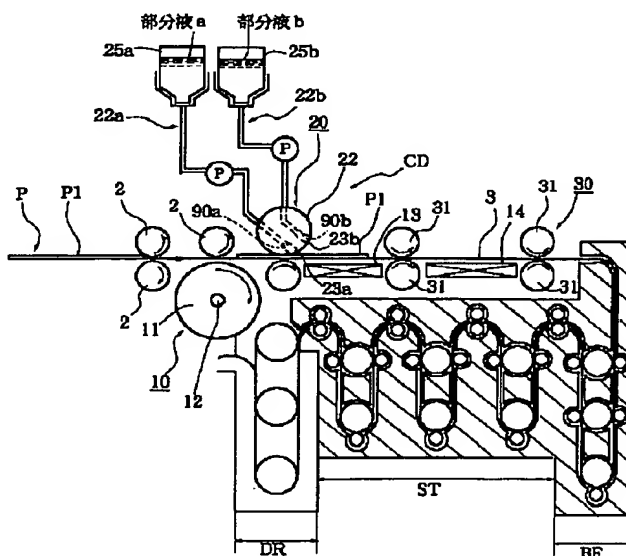
(74) 代理人 弁理士 鶴若 俊雄

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機

(57) 【要約】

【課題】 第 1 には感光材料の端部の現像ムラや 2 液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止され、第 2 には迅速性が改良され、第 3 には液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がない。第 4 には処理液のたれ等による自動現像機部材の汚れが低減でき、第 5 には自動現像機のコンパクト化が達成される。

【選択手段】 少なくともハロゲン化銀写真感光材料用処理液を塗布する工程を有するハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機において、少なくとも 2 つの部分液を個別に収納する収納部を有し、この部分液を混合後にハロゲン化銀写真感光材料に供給する供給手段を有する。また、少なくともハロゲン化銀写真感光材料用処理液を塗布する工程を有するハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機において、少なくとも 2 つの部分液を個別に収納する収納部を有し、前記部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段を有し、前記部分液が供給された部分が実質的に同一部分である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくともハロゲン化銀写真感光材料用処理液を塗布する工程を有するハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機において、少なくとも 2 つの部分液を個別に収納する収納部を有し、この部分液を混合後にハロゲン化銀写真感光材料に供給する供給手段を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 2】前記ハロゲン化銀写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 1 記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 3】前記ハロゲン化銀写真感光材料を 45℃以上に加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 4】前記供給手段における処理液供給量を、前記ハロゲン化銀写真感光材料 1m² 当たり 10ml ~ 160ml に制御する制御手段を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 5】前記部分液を混合したハロゲン化銀写真感光材料用処理液が液流路を経由して、前記ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に塗布され、液流路距離が 5mm ~ 150mm であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 6】前記ハロゲン化銀写真感光材料用処理液を混合後に前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段が、1ml ~ 100ml の液だまりとなるように制御する制御手段を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 7】前記ハロゲン化銀写真感光材料用処理液を混合後に前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段が、攪拌ローラで構成されることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 8】前記ハロゲン化銀写真感光材料用処理液を混合後に前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段が、少なくとも 2 つ以上の部分液を各々供給する吐出口を有し、その吐出口から前記部分液が前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給される間で混合されることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 9】前記塗布吐出口の形状がスリット状であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 10】前記ハロゲン化銀写真感光材料を前記塗布する工程で処理する前にカットするカッティング工程を具備することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像

機。

【請求項 11】前記供給手段の液接部と前記ハロゲン化銀写真感光材料用処理液の少なくとも一つとの接触角を 5 度 ~ 60 度の範囲に制御する接触角制御手段を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

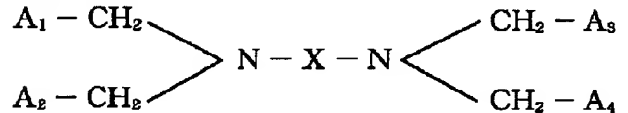
【請求項 12】前記塗布する工程が現像工程であり、少なくとも現像主薬を含有する部分液とアルカリを含有する部分液であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 11 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 13】前記塗布する工程が漂白定着工程であり、少なくとも漂白剤を含有する部分液と定着剤を含有する部分液であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 11 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 14】前記漂白剤が下記一般式 (A)、

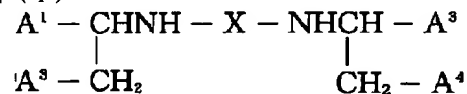
(I)、(II)、(III) 示される化合物の第 2 鉄錯塩の少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項 13 記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

一般式 (A)



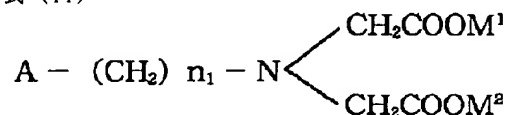
式中、A₁、A₂、A₃ 及び A₄ はそれぞれ同一でも異なってもよく、-CH₂OH、-COOM 又は -PO₃M₁M₂ を表わす。M、M₁ 及び M₂ はそれぞれ水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子又はアンモニウム基を表わす。X は炭素数 2 ~ 6 の置換もしくは未置換のアルキレン基を表わす。

一般式 (I)



式中、A¹、A²、A³、及び A⁴ はそれぞれ -CH₂OH、-PO₃(M)₂ または -COOM を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよい。M はカチオンを表わす。X は炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基または (B¹O)_n-B²- を表わす。n は 1 ~ 8 の整数を表わし、B¹ 及び B² はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

一般式 (II)



式中、n は 1 または 2 を表わし、A は -COOM³、-OH、-NH₂ または -PO₃(M³)₂ を表わす。M¹、M²、M³ はそれぞれ水素イオン、アンモニウム

10

20

30

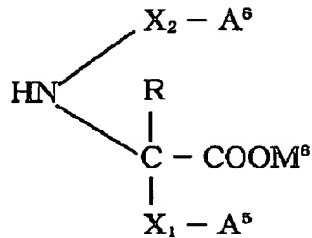
40

50

3

イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンまたは有機アンモニウムイオンを表わす。

一般式 (III)



式中、 A^5 、 A^6 、はそれぞれ $-\text{COOM}^7$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}^7)_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^7$ 、ヒドロキシル基またはメルカプト基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよい。 M^6 、 M^7 はそれぞれカチオンを表わす。 R は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、 X_1 、 X_2 はそれぞれ二価の脂肪族基、二価の芳香族基または脂肪族基及び芳香族基よりなる二価の連結基を表す。

【請求項 15】少なくともハロゲン化銀写真感光材料用処理液を塗布する工程を有するハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機において、少なくとも2つの部分液を個別に収納する収納部を有し、前記部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段を有し、前記部分液が供給された部分が実質的に同一部分であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 16】前記ハロゲン化銀写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 15 記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【請求項 17】前記供給手段における処理液供給量を、前記ハロゲン化銀写真感光材料 1 m^2 当たり 10 ml ~ 160 ml に制御する制御手段を有することを特徴とする請求項 15 または請求項 16 記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ハロゲン化銀写真感光材料（以下、簡略化のために単に感光材料または感材ともいう）を処理するハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機（以下、簡略化のために自動現像機、自現機または現像機と呼ぶこともある）に関し、詳しくは迅速処理が可能で処理ムラ、及び処理液の酸化劣化が改良されて安定した処理性能が得られるハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料は、例えばハロゲン化銀写真感光材料をローラ搬送機構で搬送し、現像槽、漂白定着層等の処理槽に貯留されている十分な量のハロゲン化銀写真感光材料用処理液（以下、簡略化のために単に処理液ともいう）中に、所定時間浸漬させて処理している。このハロゲン化銀写真感光材料の処理によって、処理槽に貯留された処理液中の有効成分を消費

4

するため、処理液の疲労劣化が生じる。また、例えば現像液がアルカリの場合のように経時によって、空気中の炭酸ガスを吸収し中和反応で、アルカリ度が低下することや、酸素による酸化に起因する経時疲労等によって劣化する。

【0003】このため、例えば特開平 3 - 59655 号公報に記載されるように、ハロゲン化銀写真感光材料の搬送路に塗布ローラを配置し、この塗布ローラに処理液を供給する供給ローラを設け、この供給ローラと塗布ローラの間に処理液溜りを設け、塗布ローラの回転により処理液をハロゲン化銀写真感光材料を画像形成面に塗布供給するものが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このような場合処理ムラが発生しやすく、この傾向は迅速処理時に顕著である。特に感光材料の端部において処理ムラが発生しやすい。また十分な濃度も得られない。さらに、処理タンクに貯留された現像液、または漂白定着液を供給しており、処理タンクの液組成が変化しやすく、現像、漂白定着等の処理安定性も悪い。また、近年は感光材料をカットしてから搬送に処理する方式が、迅速性と環境適性の観点から用いられることが多い。この場合、端部の現像ムラが大きくなる。また、供給ローラや搬送部が液組成によって、長期間のうちに汚れも発生する。

【0005】このため、例えば、気相を介して2種類の発色現像用の部分液をハロゲン化銀写真感光材料（以下、感光材料とも言う）に供給する方法（以下2液現像ともいう）が特開平 9 - 90579 号、同 9 - 90580 号、同 9 - 90581 号などに記載され、この方法では確かに処理の安定性は改善されるが、処理液供給手段が2個独立して配置されており、第1部分液を供給してから第2部分液を供給するため、処理時間が長くなり、しかも2液現像で、処理安定性を改善しているが、2液の混合度合いが場所によって変動し、現像ムラが発生する問題の解決はまだ不十分であることがわかった。

【0006】また、2液現像では2液目の塗布時に1液目の成分が2液目の塗布液中に流れ出し、かえって迅速性が損なわれることが新たに判ってきた。また、2液目が塗布されるまで反応が始まらないので、時間ロスにもなる。これを防ぐため、1液目と2液目の塗布間隔を短くすると、現像ムラが激しく発生する問題も新たに判った。また、2度塗布することで、自動現像機の部材の汚れも激しくなる問題も新たに判った。

【0007】この発明は、このような実状を考慮してなされたもので、まず第1には感光材料の端部の現像ムラや2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止され、第2には迅速性が改良され、第3には液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がない。第4には処理液のたれ等による自動現像機部材の汚れが低減でき、第5には自動現像機のコンパクト化

が達成されるハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機を提供することを目的としている。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決し、かつ目的を達成するため、この発明は、以下のように構成した。

【 0 0 0 9 】請求項 1 記載の発明は、『少なくともハロゲン化銀写真感光材料用処理液を塗布する工程を有するハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機において、少なくとも 2 つの部分液を個別に収納する収納部を有し、この部分液を混合後にハロゲン化銀写真感光材料に供給する供給手段を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【 0 0 1 0 】この請求項 1 記載の発明によれば、それぞれの部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給される前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また 2 液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

【 0 0 1 1 】請求項 2 記載の発明は、『前記ハロゲン化銀写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 1 記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【 0 0 1 2 】この請求項 2 記載の発明によれば、ハロゲン化銀写真感光材料を直接に加熱することで効率的に加熱することができ、この加熱されたハロゲン化銀写真感光材料に処理液を供給することで迅速処理が可能である。

【 0 0 1 3 】請求項 3 記載の発明は、『前記ハロゲン化銀写真感光材料を 4 5℃以上に加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【 0 0 1 4 】この請求項 3 記載の発明によれば、ハロゲン化銀写真感光材料を 4 5 度以上に加熱することで、より迅速処理が可能である。

【 0 0 1 5 】請求項 4 記載の発明は、『前記供給手段における処理液供給量を、前記ハロゲン化銀写真感光材料 1 m² 当たり 1 0 m l ～ 1 6 0 m l に制御する制御手段を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【 0 0 1 6 】この請求項 4 記載の発明によれば、処理液供給量が設定より小さいと供給不足であり、設定より大きいと無駄になるが、処理液供給量を 1 m² 当たり 1 0 m l ～ 1 6 0 m l に設定することで、適量の処理液を塗布供給することができ、かつ自動現像機のコンパクト化が可能である。

【 0 0 1 7 】請求項 5 記載の発明は、『前記部分液を混合したハロゲン化銀写真感光材料用処理液が液流路を経由して、前記ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に塗布され、液流路距離が 5 m m ～ 1 5 0 m m であること

を特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【 0 0 1 8 】この請求項 5 記載の発明によれば、処理液が液流路距離を流れてハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に塗布供給され、処理液をハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に均一に塗布供給することができ、処理ムラが防止できる。

【 0 0 1 9 】請求項 6 記載の発明は、『前記ハロゲン化銀写真感光材料用処理液を混合後に前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段が、1 m l ～ 1 0 0 m l の液だまりとなるように制御する制御手段を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【 0 0 2 0 】この請求項 6 記載の発明によれば、処理液供給量が設定より小さいと供給不足であり、設定より大きいと無駄になるが、1 m l ～ 1 0 0 m l の液だまりとなるように制御することで、適量の処理液を塗布供給することができ、現像ムラの発生が防止でき、かつ自動現像機のコンパクト化が可能である。

【 0 0 2 1 】請求項 7 記載の発明は、『前記ハロゲン化銀写真感光材料用処理液を混合後に前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段が、攪拌ローラで構成されることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【 0 0 2 2 】この請求項 7 記載の発明によれば、簡単な構成で 2 溶液を混合してハロゲン化銀写真感光材料に供給され、処理液のたれ等による自動現像機部材の汚れが低減できる。

【 0 0 2 3 】請求項 8 記載の発明は、『前記ハロゲン化銀写真感光材料用処理液を混合後に前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段が、少なくとも 2 つ以上の部分液を各々供給する吐出口を有し、その吐出口から前記部分液が前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給される間で混合されることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【 0 0 2 4 】この請求項 8 記載の発明によれば、吐出口から部分液がハロゲン化銀写真感光材料に供給される間で混合され、簡単な構造で混合でき、しかもハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に処理液を均一に塗布供給することができる。

【 0 0 2 5 】請求項 9 記載の発明は、『前記塗布吐出口の形状がスリット状であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【 0 0 2 6 】この請求項 9 記載の発明によれば、塗布吐出口の形状がスリット状であり、処理液のたれ等による自動現像機部材の汚れが低減でき、しかも簡単な構造で、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に処理液を

均一に塗布供給することができる。

【0027】請求項10記載の発明は、『前記ハロゲン化銀写真感光材料を前記塗布する工程で処理する前にカットするカッティング工程を具備することを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【0028】この請求項10記載の発明によれば、ハロゲン化銀写真感光材料を塗布する工程で処理する前にカットすることで、迅速性処理が可能でかつ環境適性も向上する。

【0029】請求項11記載の発明は、『前記供給手段の液接部と前記ハロゲン化銀写真感光材料用処理液の少なくとも一つとの接触角を5度～60度の範囲に制御する接触角制御手段を有することを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【0030】この請求項11記載の発明によれば、処理液との接触角が設定より小さいと、塗布が塗布膜が薄くなり過ぎ、一方設定より大きいと塗布膜が厚くなり過ぎるが、処理液との接触角を5度～60度に制御することで、塗布膜を均一かつ適切な厚さにすることができる。

【0031】請求項12記載の発明は、『前記塗布する工程が現像工程であり、少なくとも現像主薬を含有する部分液とアルカリを含有する部分液であることを特徴とする請求項1乃至請求項11のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

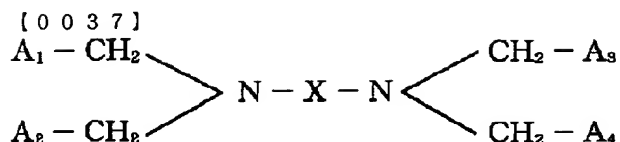
【0032】この請求項12記載の発明によれば、現像処理工程の処理液が現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を含有する部分液の少なくとも2溶液からなり、それぞれの部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給される前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

【0033】請求項13記載の発明は、『前記塗布する工程が漂白定着工程であり、少なくとも漂白剤を含有する部分液と定着剤を含有する部分液であることを特徴とする請求項1乃至請求項11のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【0034】この請求項13記載の発明によれば、処理液が漂白剤を含有する部分液及び定着剤を含有する部分液の少なくとも2溶液からなり、それぞれの部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給される前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

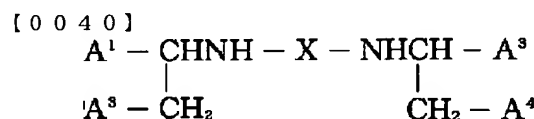
【0035】請求項14記載の発明は、『前記漂白剤が下記一般式(A)、(I)、(II)、(III)示される化合物の第2鉄錯塩の少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項13記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』

【0036】一般式(A)



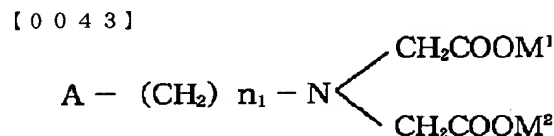
【0038】式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOM}$ 又は $-\text{PO}_3\text{M}_2$ を表わす。 M 、 M_1 及び M_2 はそれぞれ水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子又はアンモニウム基を表わす。 X は炭素数2～6の置換もしくは未置換のアルキレン基を表わす。

【0039】一般式(I)



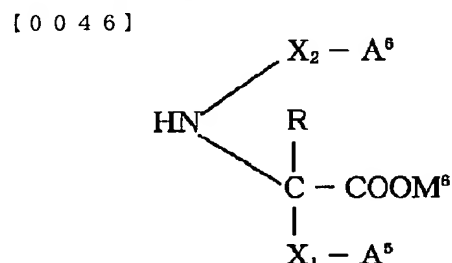
【0041】式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^4 はそれぞれ $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M})_2$ または $-\text{COOM}$ を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよい。 M はカチオンを表わす。 X は炭素数2～6のアルキレン基または $-(\text{B}^1\text{O})_n-\text{B}^2-$ を表わす。 n は1～8の整数を表わし、 B^1 及び B^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【0042】一般式(II)



【0044】式中、 n_1 は1または2を表わし、 A は $-\text{COOM}^3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ または $-\text{PO}_3(\text{M}^3)_2$ を表わす。 M^1 、 M^2 、 M^3 はそれぞれ水素イオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンまたは有機アンモニウムイオンを表わす。

【0045】一般式(III)



【0047】式中、 A^5 、 A^6 はそれぞれ $-\text{COOM}^7$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}^7)_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^7$ 、ヒドロキシル基またはメルカプト基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよい。 M^6 、 M^7 はそれぞれカチオンを表わす。 R は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表

し、 X_1 、 X_2 はそれぞれ二価の脂肪族基、二価の芳香族基または脂肪族基及び芳香族基よりなる二価の連結基を表す。

【0048】この請求項14記載の発明によれば、一般式(A)、(I)、(II)、(III)示される化合物の第2鉄錯塩の少なくとも一つを含有する漂白剤の部分液をハロゲン銀写真感光材料に供給される前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

【0049】請求項15記載の発明は、『少なくともハロゲン化銀写真感光材料用処理液を塗布する工程を有するハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機において、少なくとも2つの部分液を個別に収納する収納部を有し、前記部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段を有し、前記部分液が供給された部分が実質的に同一部分であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【0050】この請求項15記載の発明によれば、それぞれの供給された部分液が実質的に同一部分であり、ハロゲン化銀写真感光材料に供給される前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

【0051】請求項16記載の発明は、『前記ハロゲン化銀写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項15記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【0052】この請求項16記載の発明によれば、ハロゲン化銀写真感光材料を直接に加熱して処理液を供給することで迅速処理が可能である。

【0053】請求項17記載の発明は、『前記供給手段における処理液供給量を、前記ハロゲン化銀写真感光材料1 m^2 当たり10ml～160mlに制御する制御手段を有することを特徴とする請求項15または請求項16記載のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機。』である。

【0054】この請求項17記載の発明によれば、処理液供給量が設定より小さいと供給不足であり、設定より大きいと無駄になるが、処理液供給量を1 m^2 当たり10ml～160mlに設定することで、適量の処理液を塗布供給することができ、かつ自動現像機のコンパクト化が可能である。

【0055】以下、この発明の構成について詳述する。

【0056】〔ハロゲン化銀写真感光材料〕この発明のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機で処理されるハロゲン化銀写真感光材料の例として、塩化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料や、ハロゲン化銀モノクロ写真感光材料や、沃臭化銀または臭化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料や、ハロゲン

化銀モノクロ写真感光材料などが挙げられる。

【0057】そして、この発明のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機により処理されるハロゲン化銀写真感光材料としては、ハロゲン化銀組成の90モル%以上が塩化銀からなるハロゲン化銀乳剤を含有する乳剤層を少なくとも1層有することが好ましい。さらに、好ましくは95～100モル%、更に好ましくは98～100モル%が塩化銀からなるハロゲン化銀乳剤であることがこの発明効果の観点から好ましい。

10 【0058】〔部分液〕この発明の部分液とは、感光材料に塗布される処理液を構成する液成分のことを指す。すなわち部分液を混合することで感光材料に塗布する処理液ができあがるものである。

【0059】〔部分液の収納部〕この発明の収納部は、部分液がストックされる容器である。空気酸化や蒸発が進行しないために、密閉された容器が好ましいが、半密閉されていてよい。具体的な形状は密閉されたカートリッジや、半密閉されたタンクである。ここよりポンプによって所定量の溶液が送り出され、溶液の混合部を経て供結手段部に至るようになっている。

20 【0060】〔部分液の混合手段〕この発明の部分液の混合手段は、前記部分液を、感光材料に供給される前に混合する手段である。均一な処理液になるように、混合後の液流路を5mm以上取ったり、攪拌ローラを設置したり、振動を与えることが好ましい。

【0061】具体的には、少なくとも二つの液流路の連結部で一定時間作動する混合機構を設けることが好ましい。混合部は単に液流路の連結と一定時間の混合で構成されることもできる。あるいは少なくとも2つの部分液がそれぞれの液流路から、ペーパーに処理液が塗布される液たまりに導入することで混合される混合手段も好ましい。別なる混合手段は、一対のローラで構成されることも好ましい。すなわち一対のローラの間で混合すべき溶液を供給して混合するものである。さらに別なる混合手段は、液供給パイプに形成された少なくとも2つ以上の処理液を各々供給する塗布吐出口を有し、その塗布吐出口と感光材料との間で構成されるものである。具体的には、供給出口から流れ出る部分液は、液供給パイプの壁面を伝って流れ出すが、この流れ出す流路で混合される。

40 【0062】この発明において混合手段は部分液を感光材料に供給する前に、設置される。好ましくは直前、さらに好ましくは5秒以内である。

【0063】〔供給手段〕この発明において、供給手段は、混合された少なくとも2溶液からなる処理液をハロゲン化銀写真感光材料に供給し、例えば吐出ノズル、液だまりやローラにより構成される。具体的には混合された処理液が、吐出ノズル、液だまりやローラに導入される液流路と、均一な液層をローラ上や液だまりとして生成するための液吐出口と、感光材料に供給する吐出ノズ

ルや液だまりやローラにより構成される。したがってこの発明で言う「塗布により処理液を供給する」とはローラと感光材料を接触させるか、吐出ノズルで液を感光材料に吹き付けるか、吐出ノズルで液を感光材料に流し込むか、液だまりを潜らせること等で供給することを指す。

【 0 0 6 4 】 塗布ローラの処理液との接触角は 5 度～ 6 0 度であり、好ましくは 1 0 度～ 5 5 度であり、更に好ましくは 2 0 度～ 4 0 度であり、供給された適量の処理液が塗布ローラ上で均一になる点で好ましい。塗布ローラは、SUS等の金属ローラが好ましく、具体的にはステンレススチール (SUS 3 1 6 L, SUS 3 1 6, SUS 3 0 4, SUS 3 0 3)、チタン (Ti)、黄銅 (Bs) 等が好ましい。またプラスチックローラや弾性テフロンの場合には、接触角を下げるように活性剤がコーティングされる。また、親水性素材を有する塗布ローラが好ましい。すなわち、6 ナイロン、N-メトキシメチルポリアミド、ポリウレタン、ポリアセタール等をラミネートすることも好ましい。コーティングされる活性剤は疎水性のローラに配向して、親水性の基を表面に向けるものが好ましい。従って、両性の界面活性剤あるいはアルキルアミンエチレンオキサイド化合物等がコーティングされるのが好ましい。

【 0 0 6 5 】 塗布ローラの処理液との接触角は、ローラ表面と同じ材質と形成方法で得られた平板試片を用いて「新実験化学講座 1 8 界面とコロイド」9 7 頁 (昭和 5 2 年 1 0 月 2 0 日丸善発行) の接触角の測定法で液滴法に基づいて測定する。即ち、鏡面仕上の平滑度をもつ平板試片を図 1 4 (a) のような測定する液体の飽和蒸気で満たされた容器中に水平に置き、その上へ注射器を用いて微量の液滴をつくる。液滴の大きさは接触径が約 3 mm 以下になるようにする (滴体積が 0. 1 c m³ 以下であればよいという報告もある)。接触角は一般には測角器のついた読み取り顕微鏡 (倍率 2 0 倍程度) ではかれる。図 1 4 (b) はその原理を示したものであり、液は前方から乳白ガラスを通した光あるいは熱線吸収ガラスを通した平行光で照明する。測定精度は ± 1 度であり、なれば ± 0. 5 度にすることができる。液滴の左右の角度を測り、それが大きく異なる場合はその液滴による測定値は捨てる。液滴をさらに滴量を追加して、あるいは作滴後しばらく放置して測角を行い、角度に変化があるか否かを調べる。また、同一固体表面の異なる数か所で測定を行い、少なくとも 1 0 個以上の値をとり、平均値を求める。測定に使用する水は蒸留水を用いるものとする。

【 0 0 6 6 】 塗布吐出口の形状が、塗布ローラの軸方向に形成されたスリット状であり、処理液のたれ等による自動現像機部材の汚れが低減でき、しかも簡単な構造で、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に処理液を均一に塗布供給することができる。

【 0 0 6 7 】 また、塗布吐出口を単一とすることができ、この単一の塗布吐出口により処理液のたれ等による自動現像機部材の汚れが低減でき、しかも簡単な構造で、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に処理液を均一に塗布供給することができる。

【 0 0 6 8 】 この塗布吐出口から塗布ローラへの好ましい処理液供給量は、感光材料 1 m² 当たり 1 0 m l ～ 1 6 0 m l に設定しており、処理液供給量が設定より小さいと供給不足であり、設定より大きいと無駄になるが、総処理液供給量を 1 m² 当たり 1 0 m l ～ 1 6 0 m l に設定することで、適量の処理液を塗布供給することができ、かつ自動現像機のコンパクト化が可能であり、より好ましくは 1 m² 当たり 1 0 m l ～ 1 2 0 m l に設定し、更に好ましくは 1 m² 当たり 2 0 m l ～ 6 0 m l であり、より適量の処理液を塗布ローラ上に供給することが好ましい。

【 0 0 6 9 】 また、塗布吐出口の周囲と処理液の少なくとも一つの接触角を 5 度～ 6 0 度の範囲に制御することが好ましく、処理液との接触角が設定より小さいと、塗布が塗布膜が薄くなり過ぎ、一方設定より大きいと塗布膜が厚くなり過ぎるが、処理液との接触角を 5 度～ 6 0 度に制御することで、塗布膜を均一かつ適切な厚さにすることができる。

【 0 0 7 0 】 この発明での液流路距離とは、部分液が混合されはじめる地点から前記感光材料に塗布されるまでの最短距離のことを言う。前記液流路は、5 mm ～ 1 5 0 mm に設定することが、十分に部分液が混合でき、しかも処理液の空気酸化や蒸発を防止する観点で好ましい。より好ましくは 7 ～ 1 0 0 mm、さらに好ましくは 1 0 ～ 5 0 mm である。

【 加熱手段 】 加熱手段により加熱された感光材料の温度は、4 5 ℃ 以上が好ましく、さらに 5 0 ℃ 以上、特に 6 0 ℃ 以上が好ましい。また、感光材料の耐熱性や処理の制御容易性から、9 5 ℃ 以下が好ましく、さらに処理液の沸騰を防止するために、9 0 ℃ 以下、特に 8 0 ℃ 以下が好ましい。

【 0 0 7 1 】 感光材料を加熱する加熱手段としては、熱ドラムや熱ベルトなどの感光材料と接触して伝導により加熱する伝導加熱手段や、ドライヤーなどの対流により加熱する対流加熱手段や、赤外線や高周波の電磁波などの放射により加熱する放射加熱手段などが挙げられる。

【 0 0 7 2 】 そして、伝導加熱手段の場合、処理される感光材料の乳剤面への悪影響を防止するために、加熱される熱源は処理される感光材料の乳剤を塗布していないベース面側から接触することが好ましい。

【 0 0 7 3 】 また、この発明において、処理液が感光材料の乳剤面に供給される前に感光材料を加熱する場合、感光材料の露光時の温度による感光性の相違の影響を小さくするために、この感光材料の露光が完了した後に感光材料を加熱することが好ましい。

【0074】また、加熱手段はハロゲン化銀写真感光材料の存在情報によって、加熱手段が加熱するように制御する加熱制御手段を有することが、不要な加熱を防止でき好ましい。これは、ハロゲン化銀写真感光材料を所定の搬送速度で搬送する搬送手段と、加熱手段の加熱部よりも搬送手段の搬送方向上流側の所定位置のハロゲン化銀写真感光材料の存在を検出する感光材料検出手段を有し、感光材料検出手段の検出に基づき、加熱制御手段を制御することにより達成できる。この場合の制御は、感光材料検出手段が前記所定位置のハロゲン化銀写真感光材料の非存在から存在を検出してから直ちに、または、所定時間経過後から感光材料検出手段が所定位置のハロゲン化銀写真感光材料の存在から非存在を検出してから直ちに、または所定時間経過後まで、加熱手段が所定の加熱をするように制御することが好ましい。

【発色現像処理】発色現像処理工程の時間は、感光材料が、発色現像液を最初に供給されてから次の工程の処理液（例えば漂白定着）を供給または次の工程の処理液に浸漬されるまでの時間である。この発色現像処理工程の時間は、3秒以上、特に5秒以上が、発色現像処理を十分に安定的に行う上で好ましく、また、20秒以下が好ましく、更に16秒以下が好ましく、特に12秒以下が、感光材料に供給された発色現像液が劣化したり、乾燥したりして析出物の発生が起こる等、感光材料に悪影響を及ぼしたりすることを防止でき好ましい。

【0075】この発明においては、迅速処理の観点から、濃厚溶液で処理することが好ましい。即ち、濃度勾配を上げることで、感材の膜中への拡散を向上することができるためである。通常発色現像主薬を高濃度に溶解することは困難であった。しかし、短期間であれば溶解することが可能であることを見出しこの発明に至っている。

【0076】さらに従来、処理液が保存されたり放置されたりすることで、液が空気酸化し、タール化したり、汚染したりする問題があったが、2つの分けた部分液を用いることで、これらも低減できる。

【0077】この発明の発色現像液を含有する部分液は、発色現像主薬を含有し、また、保恒剤を含有するのが好ましく、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン類、システイン、スルフィン酸等が好ましい。発色現像主薬濃度は10g/lから150g/lであり、好ましくは15g/lから100g/l、より好ましくは20g/lから80g/lである。

【0078】さらに発色現像主薬の可溶化剤として、パラトルエンスルホン酸又はそのナトリウム塩、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリエタノールアミン等を含有するのが好ましい。

【0079】この発明の処理液には、下記一般式

【I】、または【SI】、または【SII】で示される化合物、または水溶性シロキサン系化合物から選ばれる少な

くとも1種を含有することが好ましい。

【0080】一般式【I】

【0081】



【0082】式中、Rfは少なくとも1つのフッ素原子を含有する飽和、または不飽和のアルキル基を表し、好ましくは炭素数4～12、さらに好ましくは炭素数6～9のアルキル基である。Xはスルホンアミド、

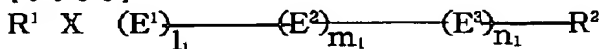
【0083】



【0084】等が挙げられ、Yはアルキレンオキサイド基、アルキレン基等が挙げられる。Rf'は少なくとも1つのフッ素原子を含有する飽和、または不飽和の炭化水素基を表す。さらにAは-SO₂、M、-OSO₂、M、-COOM、-OPO₃、(M₁) (M₂)、-PO₃、(M₁) (M₂)等の親水基を表し、好ましくは-SO₂、Mが挙げられる。M、M₁、M₂はH、Li、K、NaまたはNH₄を表し、好ましくはLi、K、Na最も好ましくはLiである。mは0または1、nは0または1～10の整数を表し、好ましくはm=0、n=0である。

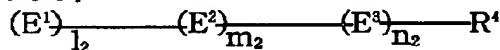
【0085】一般式【SI】

【0086】



【0087】式中、R¹は水素原子、脂肪族基、アシル基を表し、R²は水素原子、脂肪族基を表す。E¹はエチレンオキシド、E²はプロピレンオキシド、E³はエチレンオキシドを表し、Xは酸素原子または-R³N-基でR³は脂肪族基、水素原子または

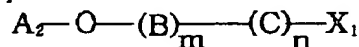
【0088】



【0089】を表し、R⁴は水素原子または脂肪族基を表す。l₁、l₂、m₁、m₂、n₁、n₂は各々0～300の値を表す。

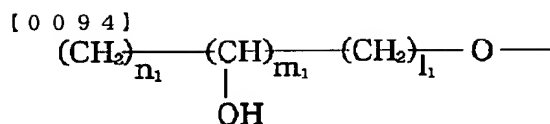
【0090】一般式【SII】

【0091】



【0092】式中、A₂は1価の有機基、例えば炭素数が6～50、好ましくは6～35のアルキル基（例えば、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルまたはドデシル等の各基）または炭素数が3～35のアルキル基または炭素数が2～35のアルケニル基で置換されたアニール基である。また、A₂がアルキル基又はアルケニル基で置換されたアニール基の場合、フッ素原子を置換したものを含む。

【0093】アニール基上に置換する好ましい基としては、炭素数が1～18のアルキル基（例えば、メチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルまたはドデシル等の非置換アルキル基）、ベンジル、フェネチル等の置換アルキル基または炭素数2～20のアルケニル基（例えば、オレイル、セチル、アリル基等の非置換のアルケニル基、スチリル基等の置換されたアルケニル基）が挙げられる。アリール基としてはフェニル、ビフェニルまたはナフチル等の各基が挙げられ、好ましくはフェニル基である。アリール基に置換する位置としては、オルト、メタ、パラ位のいずれでもよく、複数の基が置換できる。BまたはCはエチレンオキシド又はプロピレンオキシドまたは

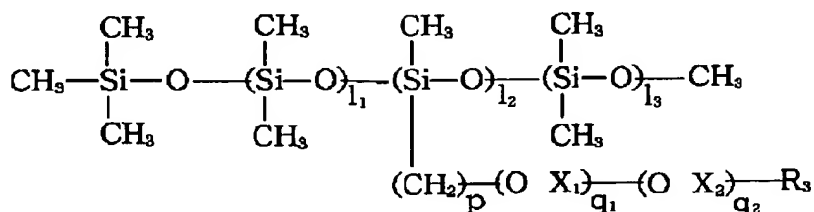


【0095】を表わす（但し、 n_1 、 m_1 、及び l_1 はそれぞれ0、1、2または3を表わす。）。 m 及び n は0～100の整数を表わす。 X_1 は水素原子またはアルキル基、アラルキル基、アリール基であり、例えば A_2 で説明した基が挙げられる。

10 【0096】水溶性シロキサン系化合物としては、下記一般式【SU-1】で示される化合物が好ましい。

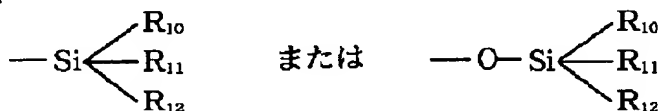
一般式【SU-1】

【0097】



【0098】式中、 R_3 は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルキル基、アルコキシ基、

【0099】

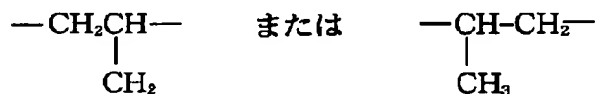


【0100】を表わす。 R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} はそれぞれ水素原子または低級アルキル基を表わし、

R_{10} 、 R_{11} 、及び R_{12} はそれぞれ同一でも異なってもよい。 l_1 、 l_2 、及び l_3 はそれぞれ0～30の整数を表わし、 p 、 q_1 、及び q_2 はそれぞれ0または1～30の整数を表わす。

【0101】

X_1 及び X_2 は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、



【0102】を表わす。

【0103】具体例は、特開平4-299340号公報明細書に記載されているが、特に好ましい具体例を以下に示す。

【0104】

- ¹⁷
 I-1 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$
 I-2 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$
 I-3 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_4$
 I-4 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOK}$
 I-5 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$
 I-6 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$
 I-7 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$
 I-8 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$
 I-9 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_4\text{Cl}$
 I-10 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$
 I-11
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17} \\ | \\ \text{NaO}_3\text{S}-\text{CHCOOCH}_2\text{C}_8\text{F}_{17} \end{array}$$

 I-12
$$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NCH}_2\text{COOK} \end{array}$$

 I-13
$$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{Na}_2 \end{array}$$

 I-14
$$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ | \\ \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})-\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na}_2 \end{array}$$

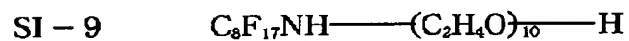
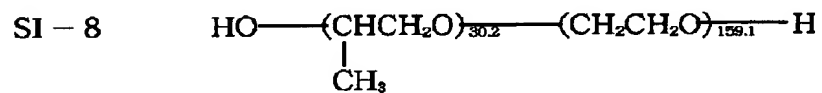
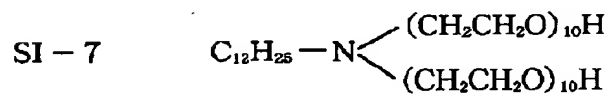
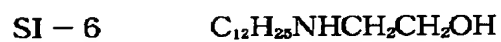
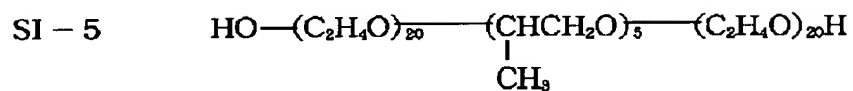
【0105】上記一般式〔I〕で表わされる化合物のうち、最も好ましいものは、(I-1)、(I-2)、(I-4)、(I-9)で表わされる化合物である。

【0106】これら化合物は通常の方法で合成でき、市販品としても入手できる。

【0107】

19
(一般式 [SI] で表される化合物)

20



[0 1 0 8]

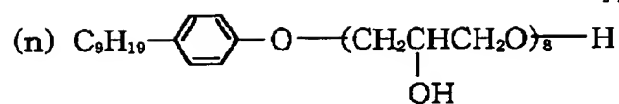
21
(一般式 [SII] で表される化合物)

22

- SII - 1 $C_{12}H_{26}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$
- SII - 2 $C_8H_{17}-O-(C_3H_6O)_{15}-H$
- SII - 3 $C_9H_{19}-O-(C_2H_4O)_4-H$
- SII - 4 $C_{10}H_{21}-O-(C_2H_4O)_{15}-H$
- SII - 5 $C_8H_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-O-(C_2H_4O)_{10}-H$
- SII - 6 $C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-O-(C_2H_4O)_4-H$
- SII - 7 $C_8H_{13}-\text{C}_6\text{H}_3(C_8H_{13})_2-O-(C_2H_4O)_{10}-H$
- SII - 8 $C_7H_{15}-\text{C}_6\text{H}_3(C_7H_{15})_2-O-(C_3H_6O)_8-H$
- SII - 9 $C_3H_7-\text{C}_6\text{H}_3(C_3H_7)_3-O-(C_2H_4O)_{12}-H$
- SII - 10 $C_{12}H_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-O-(C_3H_6O)_{25}-H$
- SII - 11 $C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-O-(CH_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}CH_2)_{10}-H$
- SII - 12 $C_{12}F_{25}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$
- SII - 13 $C_8H_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-O-(C_2H_4O)_{11}-H$
- SII - 14 $C_{12}F_{25}-CH_2CH_2-O-(C_2H_4O)_{12}-H$
- SII - 15 $C_{12}H_{25}-C_{15}H_{35}-O-(C_2H_4O)_7-H$

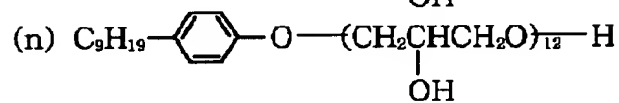
SII - 16

23

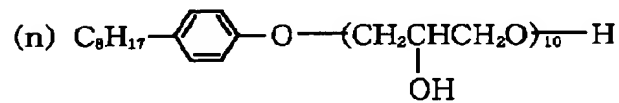


24

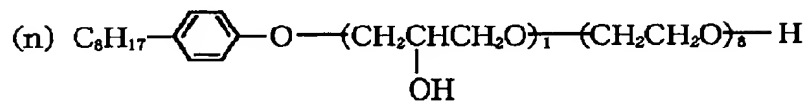
SII - 17



SII - 18

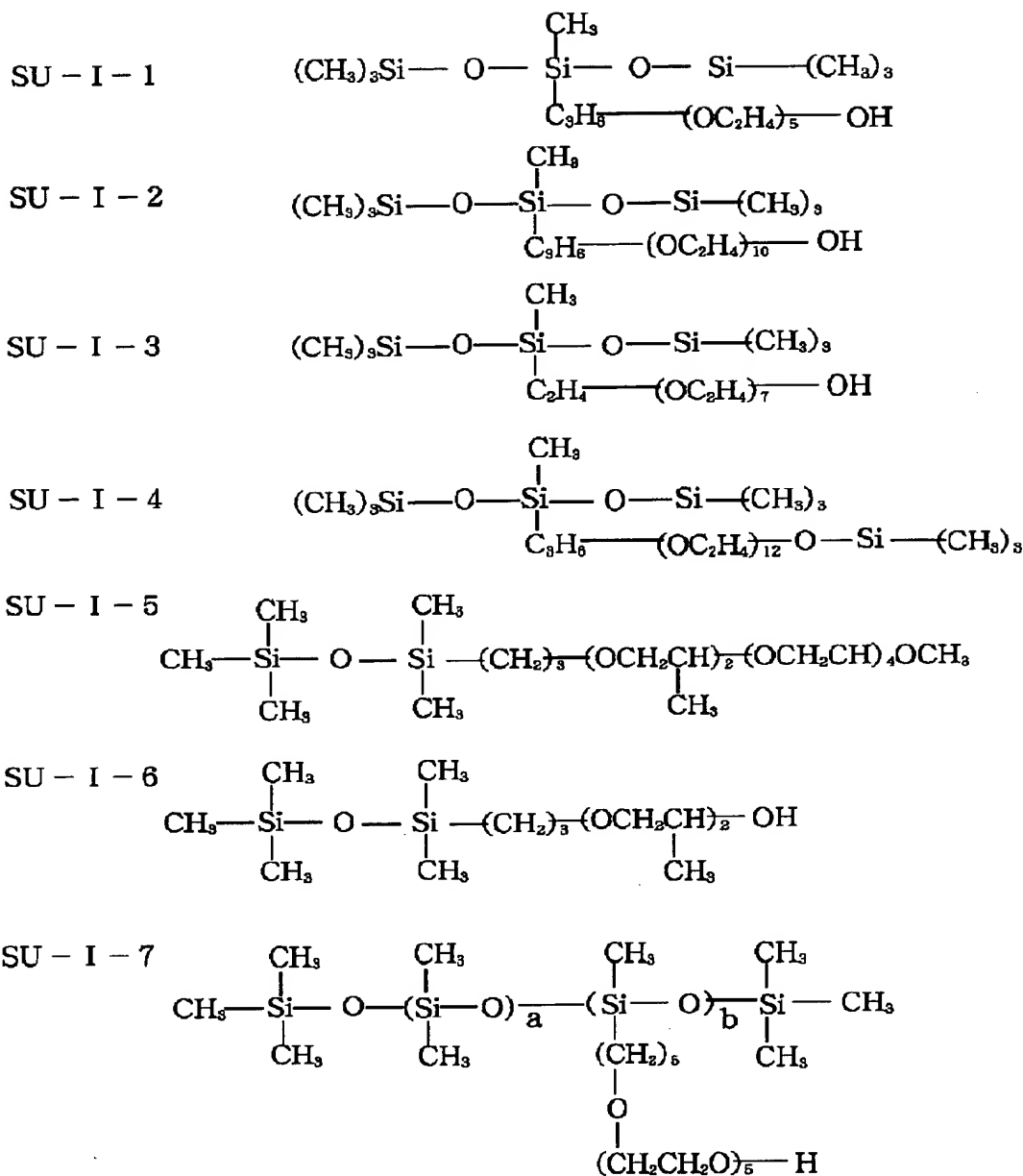


SII - 19



[0 1 1 0]

(水性性シロキサン系化合物)



$$a + b = 30$$

【0111】特に好ましいものは(SII-5) (SII-11) (SII-13) (SII-15) (SU-I-1) である。

【0112】この発明のアルカリ剤を含有する部分液は、炭酸カリウム、水酸化カリウム等のアルカリ剤で構成され、前記主薬の可溶化剤、界面活性剤を含有するのが好ましい。pHは10~14が好ましく、より好ましくは12~13.5である。これらアルカリ剤の濃度は高すぎると、ハロゲン化銀写真感光材料の乳剤膜の膨潤を阻害するので、30g/l~200g/lが好ましく、より好ましくは50g/l~120g/lである。

【0113】供給される発色現像液の液容量の比率とし

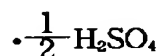
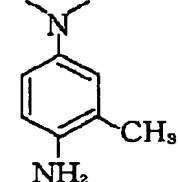
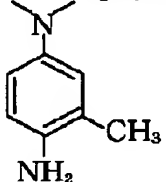
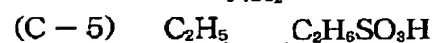
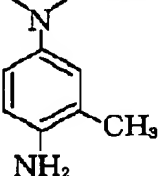
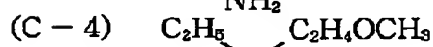
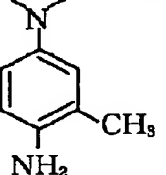
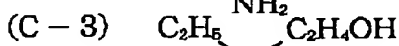
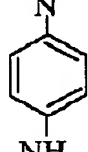
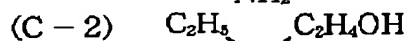
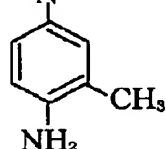
ては、一方の部分液が他方部分液に対して0.01倍以上、100倍以下であることが好ましいが、0.1倍以上10倍以下がより好ましく、0.5倍以上2倍以下が最も好ましい。

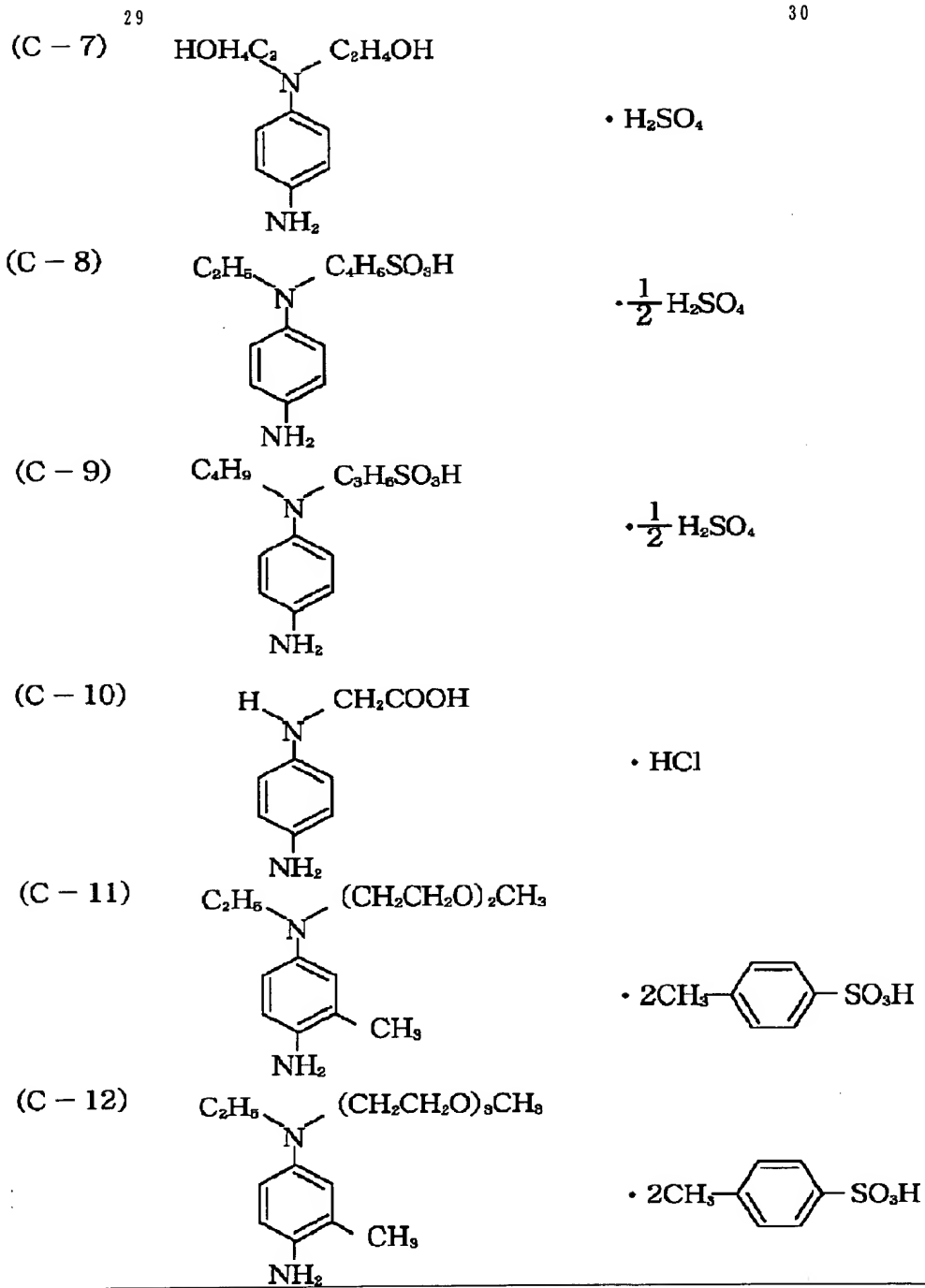
【0114】ハロゲン化銀写真感光材料の乳剤面に供給される発色現像液の合計量は感光材料1m²当たり10~160mlが望ましいが、10~120mlであることがより好ましく、さらに20~60mlであることが最も好ましい。

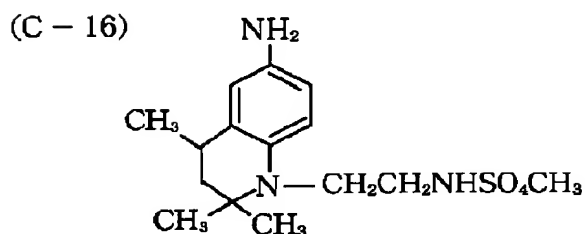
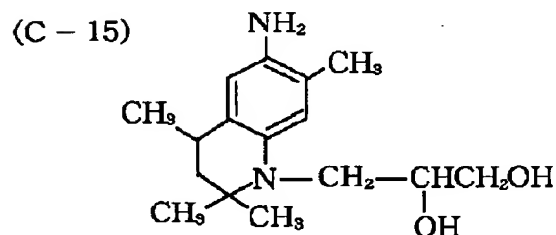
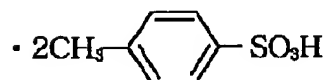
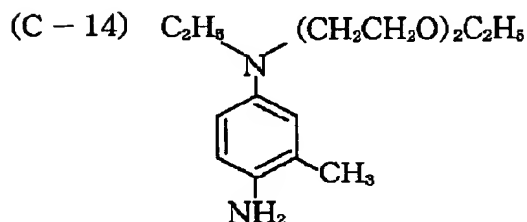
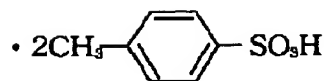
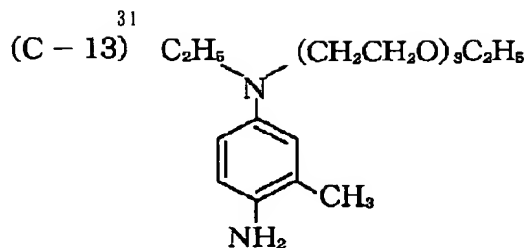
【0115】ハロゲン化銀写真感光材料への発色現像処理液の供給は感光材料への露光量に比例させることが好ましい。

【0116】この発明の処理工程としては以下のものが挙げられる。

- (1) 発色現像→漂白定着→安定
- (2) 発色現像→漂白→定着→安定
- (3) 発色現像→漂白→漂白定着→安定
- (4) 発色現像→漂白定着→漂白→安定
- (5) 発色現像→漂白定着→漂白定着→安定
- (6) 発色現像→定着→漂白定着→安定
- (7) 発色現像→漂白→漂白定着→定着→安定
- (8) 黒白現像→水洗→反転→発色現像→水洗→調整→ 10







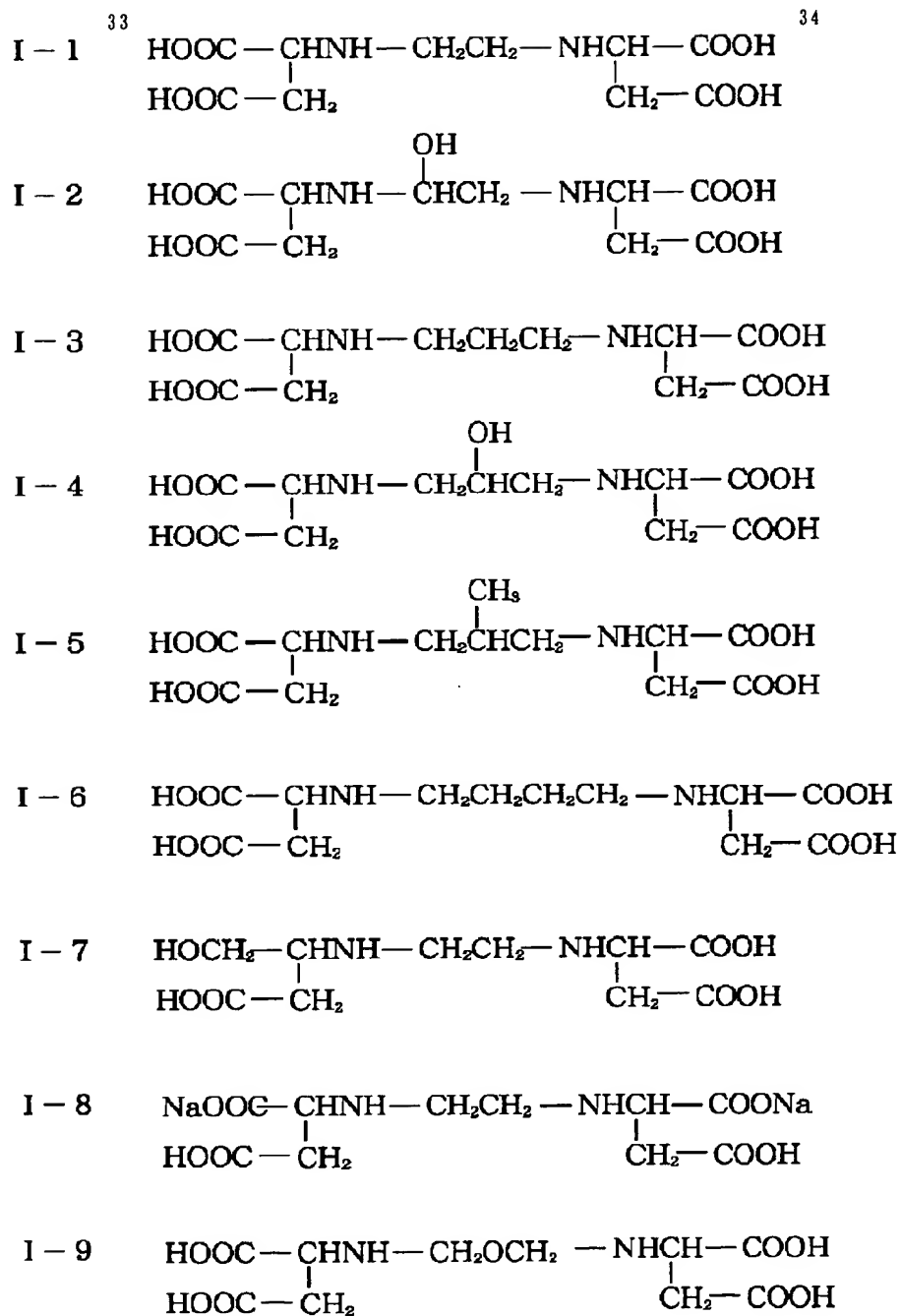
【0121】上記例示した発色現像主薬の中でも、この発明の効果の点から好ましいものは、(C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4)、(C-6)、(C-7)及び(C-15)であり、特に好ましいのは(C-3)である。前記パラフェニレンジアミン系化合物は通常、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩の形で使用される。

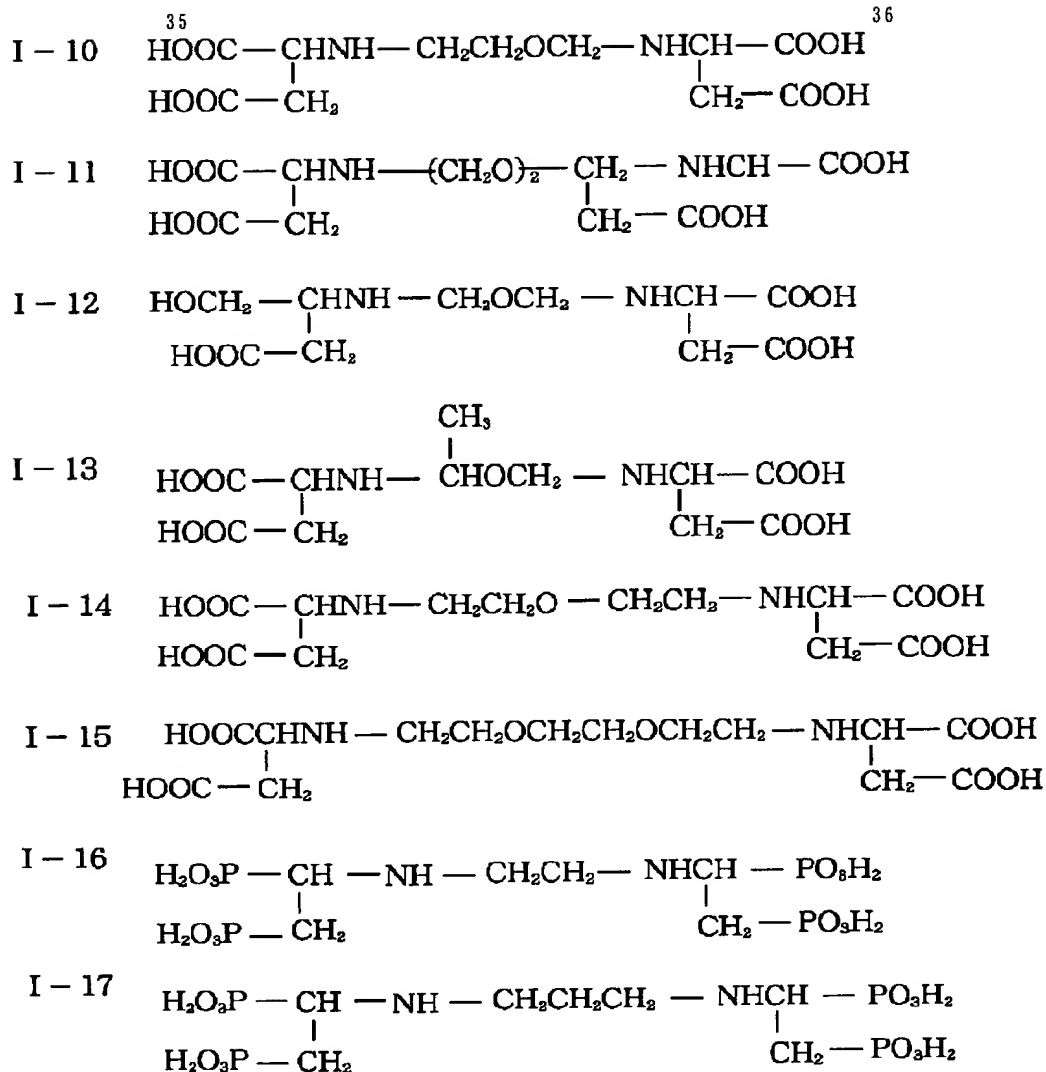
〔漂白定着処理〕この発明において、漂白定着処理工程を備え、前記工程の処理液が漂白剤を含有する部分液及び定着剤を含有する部分液の少なくとも2溶液からなり、それぞれの部分液をハロゲン銀写真感光材料に供給される直前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、

30 また2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

【0122】この漂白定着処理工程において、漂白剤が前記一般式(A)、(I)、(II)、(III)示される化合物の第2鉄錯塩の少なくとも一つを含有し、一般式(A)、(I)、(II)、(III)示される化合物の第2鉄錯塩の少なくとも一つを含有する漂白剤の部分液をハロゲン銀写真感光材料に供給される直前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

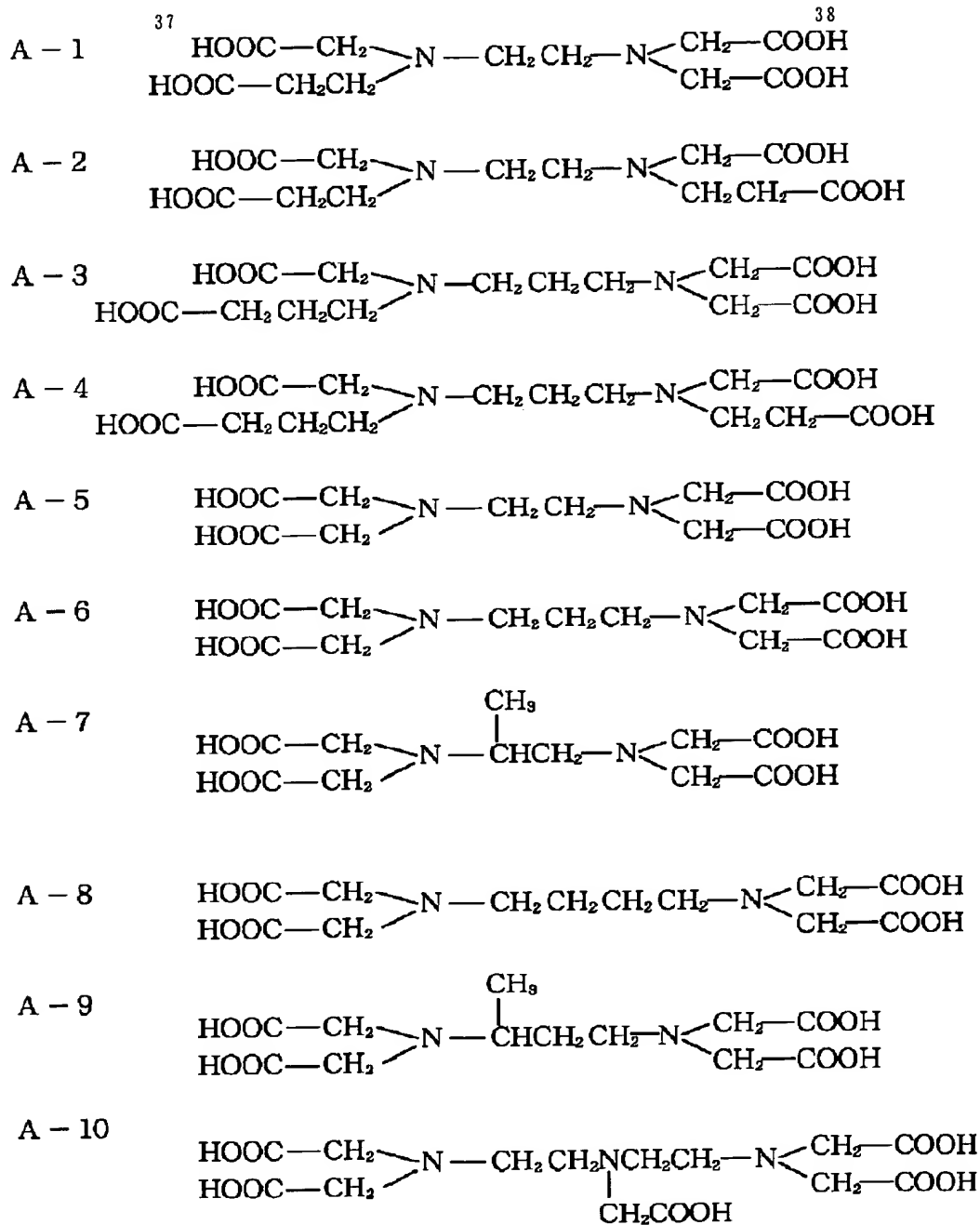
【0123】





【 0 1 2 5 】 これらの中でも、特に好ましい化合物は
 (1 - 1) 、 (1 - 3) 、 (1 - 5) 、 (1 - 1 5) で
 あり、より好ましい化合物は (1 - 1) 、 (1 - 3) で

ある。
 【 0 1 2 6 】



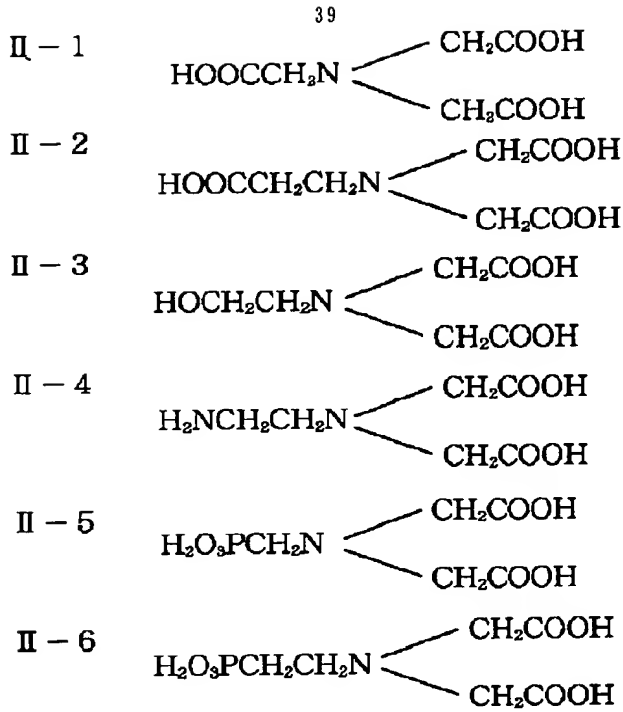
【0127】これらの中で特に好ましい化合物は（A-1）（A-5）（A-6）（A-10）である。

【0128】前記一般式で示される化合物は、Zh. O bshch. Khim., 49, 659 (1979)、Inorganic Chemistry, Vol. 7, 2405 (1968)、Chem. Zvesti., 32, 37 (1978)、米国特許3,158,635号、特開平5-303186号等に記載の一般に知られる方法で合成することができる。

【0129】以下に、この発明の漂白能を有するハロゲン化銀写真感光材料用処理液及びハロゲン化銀写真感光材料の処理に用いられる前記一般式（II）で示される化合物の好ましい具体例を挙げるが、この発明で用いるこ

とができる一般式（II）で示される化合物はこれらに限定されるものではない。

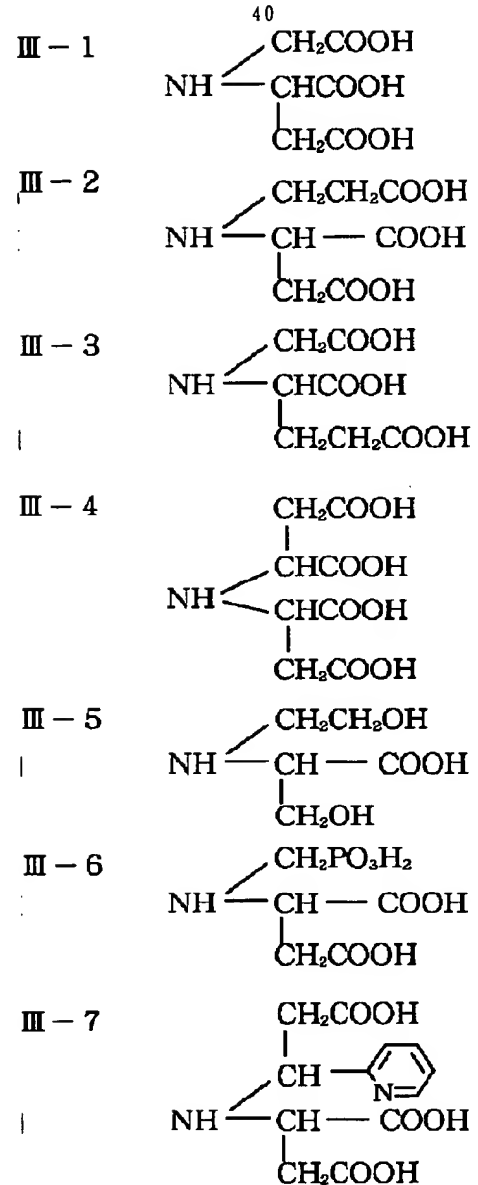
【0130】



【0131】 これらの中でも、特に好ましい化合物は (II-1)、(II-2)、(II-3) である。

【0132】 以下に、この発明の漂白能を有するハロゲン化銀写真感光材料用処理液及びハロゲン化銀写真感光材料の処理に用いられる前記一般式 (III) で示される化合物の好ましい具体例を挙げるが、この発明で用いることができる一般式 (III) で示される化合物はこれらに限定されるものではない。

【0133】



【0134】 通常、前記漂白剤は、ナトリウム塩又は、アンモニウム塩、カリウム塩として用いられる。

【0135】 又、漂白剤を含有する部分液には、下記一般式 [B] で示される有機酸化合物を含有することが好ましい。

40 【0136】 一般式 [B]

B (-COOM)。

式中、Bはn価の有機基を表し、nは1~6の整数を表し、Mはアンモニウム、アルカリ金属 (ナトリウム、カリウム、リチウム等) 又は水素原子を表す。

【0137】 一般式 [B] において、Bで表されるn価の有機基としては、アルキレン基 (例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等)、アルケニレン基 (例えばエテニレン基等)、アルキニレン基 (例えばエチニレン基等)、シクロアルキレン基

50 (例えば1, 4-シクロヘキサジイル基等)、アリー

41

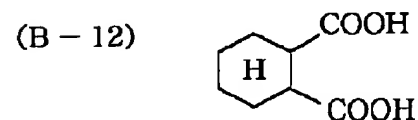
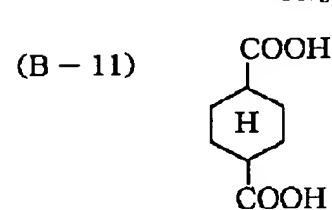
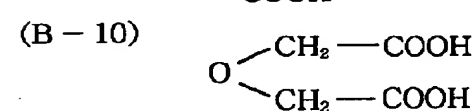
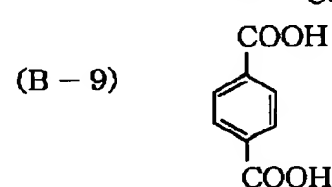
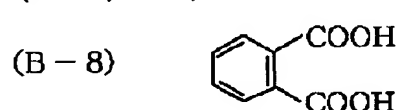
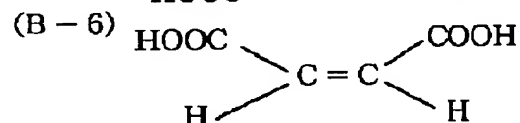
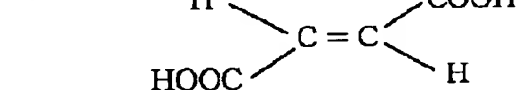
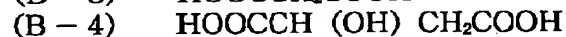
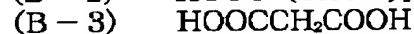
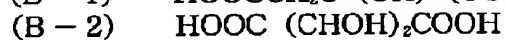
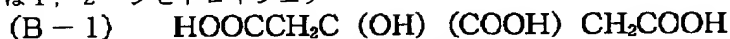
レン基（例えば α -フェニレン基、 p -フェニレン基等）、アルカントリイル等（例えば1, 2, 3-プロパントリイル基等）、アレーントリイル基（例えば1, 2, 3-ベンゼントリイル基等）が挙げられる。

【0138】以上述べたBで表される n 個の基は置換基（例えばヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン原子等）を有するものを含む（例えば1, 2-ジヒドロキシエチ

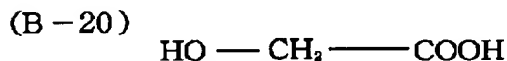
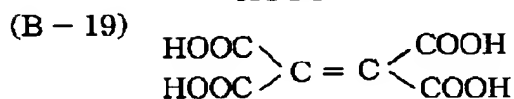
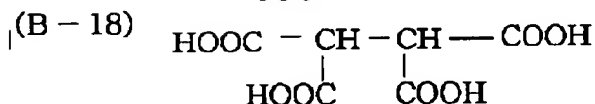
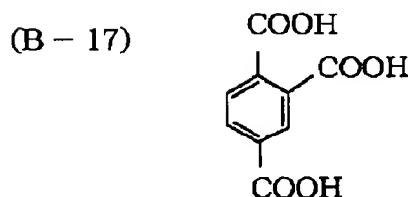
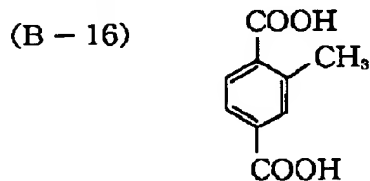
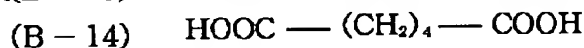
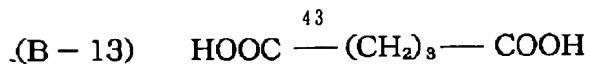
42

レン、ヒドロキシエチレン、2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリイル、メチル- p -フェニレン、1-ヒドロキシ-2-クロロエチレン、クロロメチレン、クロロエチレン等）。以下に、一般式〔B〕で示される化合物の好ましい具体例を示す。

【0139】



【0140】



【0141】以上の例示化合物の中で、特に好ましいのは例示化合物(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B-5)、(B-6)、(B-13)、(B-14)、(B-15)、(B-20)であり、とりわけ好ましいのは、(B-1)、(B-5)、(B-6)、(B-13)、(B-14)、(B-20)である。又、前記の酸の塩としては、アンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられるが、保存安定性の観点からナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。これらの有機酸又はその塩は、単独で用いることもできるし2種以上を併用することも可能である。

【0142】又、漂白剤を含有する部分液には、再ハロゲン化剤を含有しても良い。再ハロゲン化剤としては公知のものを使用できるが、例えば、臭化アンモニウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、沃化カリウム、沃化ナトリウム、沃化アンモニウム等の化合物が挙げられる。

【0143】前記有機酸第2鉄錯塩の添加量は漂白剤を含有する部分液1リットル当たり0.1モル～2.0モルの範囲で含有することが好ましく、より好ましくは0.15モル～1.5モル/リットルの範囲である。

【0144】漂白剤を含有する部分液には、特開昭64-295258号明細書に記載のイミダゾール及びその誘導体又は同明細書記載の一般式[I]～[IX]で示される化合物及びこれらの例示化合物の少なくとも一種を含有することにより迅速性に対して効果を奏し得る。

【0145】上記の促進剤の他、特開昭62-1234

59号明細書の第51頁から第115頁に記載の例示化合物及び特開昭63-17445号明細書の第22頁から第25頁に記載の例示化合物、特開昭53-95630号、同53-28426号公報記載の化合物も同様に用いることができる。

【0146】漂白剤を含有する部分液のpHは6.0以下が好ましく、より好ましくは1.0以上5.5以下にすることである。

【0147】漂白剤を含有する部分液には、各種の蛍光増白剤、あるいは界面活性剤を含有せしめることもできる。この発明に係わる定着剤を有する部分液に用いられる定着剤としては、チオシアン酸塩、チオ硫酸塩が好ましく用いられる。チオシアン酸塩の含有量は少なくとも0.1モル/リットル以上が好ましく、カラーネガフィルムを処理する場合、より好ましくは0.5モル/リットル以上であり、特に好ましくは1.0モル/リットル以上である。またチオ硫酸塩の含有量は少なくとも0.2モル/リットル以上が好ましく、カラーネガフィルムを処理する場合、より好ましくは0.5モル/リットル以上である。また、この発明においては、チオシアン酸塩とチオ硫酸塩を併用することにより更に効果的にこの発明の目的を達成できる。

【0148】この発明に係わる定着液又は漂白定着液には、これら定着剤の他に各種の塩から成るpH緩衝剤を単独或いは2種以上含むことができる。さらに、アルカリハライドまたはアンモニウムハライド、例えば臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化アンモニウム等の再ハロゲン化剤を多量に含有させることが望ましい。またアルキルアミン類、ポリエチレンオキサイド類等の通常定着液又は漂白定着液に添加することが知られている化合物を適宜添加することができる。定着液のpHは4～8の範囲が好ましい。

【0149】定着剤を含有する処理液には、特開昭64-295258号明細書第56頁に記載の一般式[FA]で示される化合物及びこの例示化合物を添加するのが好ましく、この発明の効果をより良好に奏するばかりか、少量の感光材料を長期間にわたって処理する際に定着能を有する処理液中に発生するスラッジも極めて少ないという別なる効果が得られる。

【0150】漂白定着処理工程の時間は、感光材料が、漂白剤を含有する部分液を最初に供給されてから次の工程の処理液を供給又は次の工程の処理液に浸漬されるまでの時間である。この漂白定着処理工程の時間は、3秒以上、特に5秒以上が、漂白定着処理を十分に安定的に行う上で好ましく、また、20秒以下が好ましく、更に16秒以下が好ましく、特に12秒以下が、感光材料に供給された漂白定着が劣化したり、乾燥したりして析出物の発生が起こる等、感光材料に悪影響を及ぼしたりすることを防止でき好ましい。

【0151】定着剤の添加量は、30g/l～200g

／l が好ましく、より好ましくは 50 g／l ～ 120 g／l である。

【0152】供給される漂白定着液の液容量の比率としては、一方の部分液が他方の部分液に対して 0.01 倍以上、100 倍以下であることが好ましいが、0.1 倍以上 10 倍以下がより好ましく、0.5 倍以上 2 倍以下が最も好ましい。

【0153】ハロゲン化銀写真感光材料の乳剤面に供給される発色現像処理の液の合計量は感光材料 1 m² 当たり 10 ～ 160 ml が望ましいが、10 ～ 120 ml であることがより好ましく、さらに 20 ～ 60 ml であることが最も好ましい。

【0154】ハロゲン化銀写真感光材料への漂白定着処理液の供給は感光材料への露光量に比例させることが好ましい。

【0155】

【発明の実施の形態】以下、この発明のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。この実施の形態では、ハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機の現像工程について説明するが、定着、洗浄等の処理工程についても同様に適用される。

【0156】〔実施例 1〕図 1 は自動現像機の現像工程の概略構成図、図 2 は塗布供給部の拡大概略構成図である。この自動現像機には、現像処理工程 CD、漂白定着処理工程 BF、安定処理工程 ST 及び乾燥工程 DR が備えられている。この現像処理工程 CD には、複数の搬送ローラ 2 によりハロゲン化銀写真感光材料 P を搬送する搬送路 3 が形成され、この搬送路 3 は水平方向に備えられている。ハロゲン化銀写真感光材料 P は、現像処理工程 CD に搬入される前にカットされたシート状であり、画像形成面 P1 を上側にして搬送される。ハロゲン化銀写真感光材料 P を搬送する搬送路 3 にはプレヒート部 10、塗布供給部 20 及びスクイズ部 30 が感光材料搬送方向順に配置されている。

【0157】プレヒート部 10 には、搬送路 3 の上側に搬送ローラ 2 が配置され、この搬送ローラ 2 に対向して搬送路 3 の下側にヒートローラ 11 が配置されている。ヒートローラ 11 には、ヒーター 12 が内蔵され、このヒートローラ 11 は、ハロゲン化銀写真感光材料 P に処理を行うための熱を与える加熱手段を構成している。ハロゲン化銀写真感光材料 P は、ヒートローラ 11 により 45℃ ～ 95℃ に加熱され、好ましくは 50℃ ～ 90℃ に、特に好ましくは 60℃ ～ 80℃ に加熱することでよりこの発明の効果が良好となった。

【0158】塗布供給部 20 には、ハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P1 に処理液を塗布する塗布液供給パイプ 22 があり、液供給パイプ 22 内は、二つの部屋 90a と 90b に分割されている。それぞれの 2 つの部屋 90a、90b に a 液、b 液が供給されて満たさ

れ、塗布吐出口 23a、23b から液が吐出され、液供給パイプ 22 の壁面を流れる間に a 液、b 液が混合される。

【0159】処理液供給手段 22a、22b はそれぞれベローズポンプやチューブポンプ等のポンプ P を介して処理液タンク 25a、25b から処理液 a、b を供給する。

【0160】また、混合手段を構成する塗布吐出口 23a、23b から感光材料 P1 への処理液供給量を 1 m² 当たり 10 ml ～ 160 ml に設定され、塗布吐出口 23 からの処理液供給量が設定より小さいと供給不足であり、設定より大きいと無駄になるが、総処理液供給量を 1 m² 当たり 10 ml ～ 160 ml に設定することで、適量の処理液を供給することができる。

【0161】また、塗布吐出口 23a、23b から供給された処理液がハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P1 に塗布されるまでの塗布液供給パイプ 22 上の液流路距離 L1 を 5 mm ～ 150 mm に設定してあり、塗布液供給パイプ 22 上に供給された処理液が均一に混合され、ハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P1 に処理液を均一に塗布でき、処理ムラがなく高品質の処理が可能である。塗布液供給パイプ 22 上の液流路距離 L1 が設定より小さい場合には、塗布ローラ 21 上に供給された処理液が均一に混合されないうちにハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P1 に塗布することになり、液流路距離 L1 が設定より大きいと処理液が酸化して劣化する。

【0162】塗布液供給パイプ 22 の処理液との接触角は 5 度 ～ 60 度であり、好ましくは 10 度 ～ 50 度であり、更に好ましくは 20 度 ～ 40 度であり、供給された適量の処理液が塗布液供給パイプ 22 上で均一になる点で好ましい。塗布液供給パイプ 22 は、SUS 等の金属ローラが好ましく、具体的にはステンレススチール (SUS316L、SUS316、SUS304、SUS303)、チタン (Ti)、黄銅 (Bs) 等が好ましい。またプラスチックローラや弾性テフロンの場合には、接触角を下げるように活性剤がコーティングされる。また、表面に親水性素材を有する塗布液供給パイプ 22 が好ましい。すなわち、6 ナイロン、N-メトキシメチルポリアミド、ポリウレタン、ポリアセタール等をラミネートすることも好ましい。コーティングされる活性剤は疎水性のローラに配向して、親水性の基を表面に向けるものが好ましい。従って、両性の界面活性剤あるいはアルキルアミンエチレンオキサイド化合物等がコーティングされるのが好ましい。

【0163】スクイズ部 30 には、搬送路 3 の上下にスクイズローラ 31 が対向して配置されているが、少なくともハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P1 に接する上側をスクイズローラとすればよく、この場合には下側を搬送ローラで構成する。スクイズローラ 31 は、

塗布液供給パイプ 22 より感光材料搬送方向後段側に配置され、ハロゲン化銀写真感光材料 P 上に供給された現像液をスクイズして均一にする。また、搬送路 3 の下側には、ヒータ 13, 14 が配置されている。

【0164】スクイズローラ 31 は通常吸水性のスポンジローラが用いられるが、この発明では、吸水性が少ないローラが好ましく、SUS 等の金属ローラ、プラスチックローラ、ゴムローラ、織布ローラ、不織布ローラ、焼結体ローラが好ましい。具体的には金属ローラとしてはステンレススチール (SUS 316L, SUS 316, SUS 304, SUS 303)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、黄銅 (Bs) 等が好ましい。また、プラスチックローラとしては、スクイズローラの材質としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレン (PE)、四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂 (PFA)、ポリアセタール (POM)、ポリプロピレン (PP)、ポリ四フッ化エチレン (PTFE)、ポリ塩化ビニル (PVC)、フェノール樹脂 (PF)、変性ポリフェニレンエーテル (PPE)、変性ポリフェニレンオキサイド (PPO)、ポリウレタン (PU)、ポリカーボネート (PC)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合樹脂 (FEP)、四フッ化エチレン・エチレン共重合樹脂 (ETFE) 等が好ましい。ゴムローラとしては、エチレンプロピレンゴム (EPDM, EPM)、シリコンゴム (Si)、ニトリルゴム (NBR)、クロロプレンゴム (CR) 等が好ましい。織布、不織布の材質はポリオレフィン系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、脂肪族ポリアミド系繊維、芳香族ポリアミド系繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維等が好ましい。また、テフロンコートをしたローラはより好ましい。

【0165】図 3 はハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機の塗布部の他の実施の概略図である。部分液 a と部分液 b が大容量の混合部 25 で混合され、供給口 23 より感材 P1 に供給される。感光材料 P1 は搬送ローラ 2 によって搬送される。

【0166】図 4 はハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機の塗布部の他の実施の概略図である。部分液 a と部分液 b が小容量の混合部 25 で混合され、供給口 23 より感材 P1 に供給される。感光材料 P1 は搬送ローラ 2 によって搬送される。

【0167】図 5 はハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機の塗布部の他の実施の概略図である。部分液 a と部分液 b が供給口 23a, 23b からそれぞれ搬送路に凹状に形成された混合部 25 に供給され、この混合部 25 で混合され、感光材料 P1 に供給される。搬送ローラ 2 は部分液の混合を促進するように回転する。

【0168】図 6 はハロゲン化銀写真感光材料用自動現

像機の塗布部の他の実施の概略図である。

【0169】塗布供給部 20 には、ハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P1 に処理液を塗布する塗布ローラ 21 と、この塗布ローラ 21 に処理液を供給する処理液供給手段 22a, 22b とを備えており、塗布ローラ 21 はハロゲン化銀写真感光材料 P とほぼ同じ速度で搬送方向へ回転する。塗布ローラ 21 の処理液との接触角を 5 度～50 度に設定しており、塗布ローラ 21 上に供給された処理液が均一になり、ハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P1 に処理液を均一に塗布でき、処理ムラがなく高品質の処理が可能である。塗布ローラ 21 の処理液との接触角が設定より小さいと、塗布が塗布膜が薄くなり過ぎ、一方設定より大きいと塗布膜が厚くなり過ぎるが、塗布ローラの処理液との接触角を 5 度～60 度に設定することで塗布膜を均一かつ適切な厚さにすることができる。

【0170】処理液供給手段 22a, 22b は塗布吐出口 23a, 23b を有し、塗布吐出口 23a, 23b と塗布ローラ 21 との距離が 0.2mm～10mm であり、塗布吐出口 23 によって一定量の処理液を塗布ローラに液乱れなく供給でき、距離が設定より小さいと塗布ローラ上の処理液が供給圧力により乱れ、距離が設定より大きいと処理液の供給が不安定になり塗布ローラに液乱れが生じる。

【0171】図 7 はハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機の現像処理工程の他の実施の概略構成図である。現像処理工程 CD を備え、この現像処理工程 CD に処理液を塗布する一対の塗布ローラ 21a, 21b が供給隙間 L2 を隔てて配置され、塗布ローラ 21a, 21b はそれぞれ矢印方向に回転する。塗布ローラ 21a の上方に一方の処理液供給手段 22a が配置され、塗布ローラ 21b の上方に一方の処理液供給手段 22b が配置されている。

【0172】処理液が発色現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を含有する部分液の少なくとも 2 溶液からなり、一方の処理液供給手段 22a より発色現像主薬を含有する部分液が塗布ローラ 21a 上に供給され、別なる一方の処理液供給手段 22b よりアルカリ剤を含有する部分液が塗布ローラ 21b 上に供給される。これらの発色現像主薬を含有する部分液とアルカリ剤を含有する部分液とが塗布ローラ 21a と塗布ローラ 21b との上部の溜り分 44 で予め混合され、この混合液を塗布ローラ 21a, 21b の回転により供給隙間 L2 からハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P1 上に供給するから処理時間の短縮が可能である。

【0173】この溜り分 44 の混合液は、供給隙間 L2 から塗布ローラ 21b 上を流れてハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P1 に塗布されるが、塗布ローラ 21b の処理液との接触角を 5 度～60 度に設定されており、処理液は塗布ローラ 21b 上で均一に混合されてハ

ロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P 1 上の塗布膜を均一かつ適切な厚さにすることができる。

【 0 1 7 4 】 図 8 はハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機の塗布部の他の実施の概略図である。部分液 a と部分液 b に加えて、部分液 c が大容量の混合部 2 5 で混合され、供給口 2 3 より感材 P 1 に供給される。感光材料 P 1 は搬送ローラ 2 によって搬送される。

【 0 1 7 5 】 図 9 及び図 1 0 は液供給部の拡大概略図である。

【 0 1 7 6 】 この図 9 の実施の形態では、図 1 及び図 2 の実施の形態と同じ構成は同じ符号を付して説明を省略する。液供給部 2 0 に備えられる液供給パイプ 2 2 は固定され、液供給パイプ 2 2 内は、2 つの部屋 9 0 a、9 0 b に分割されている。それぞれの 2 つの部屋 9 0 a、9 0 b に a 液、b 液が供給されて満たされ、塗布吐出口 2 3 a、2 3 b から液が吐出され、液供給パイプ 2 2 の壁面を流れる間に a 液、b 液が混合される。

【 0 1 7 7 】 処理液が発色現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を含有する部分液の少なくとも 2 溶液からなり、液供給部 2 0 より発色現像主薬を含有する部分液が塗布パイプ 2 2 内の部屋 9 0 a に供給され、同様にしてアルカリ剤を含有する部分液が塗布パイプ 2 2 内の部屋 9 0 b に供給され、これらの発色現像主薬を含有する部分液とアルカリ剤を含有する部分液とが塗布パイプ 2 2 の壁面上で予め混合され、この混合液をハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P 1 上に供給するから処理時間の短縮が可能である。

【 0 1 7 8 】 図 1 0 の実施の形態では、図 1 及び図 2 の実施の形態と同じ構成は同じ符号を付して説明を省略する。部分液 a と部分液 b が供給口 2 3 a、2 3 b からそれぞれ搬送路に凹状に形成された混合部 2 5 に供給され、この混合部 2 5 で混合され、感材 P 1 に供給される。搬送ローラ 2 は部分液の混合を促進するように回転する。

【 0 1 7 9 】 図 1 1 はハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機のさらに他の実施の形態の概略構成図である。この実施の形態では、ハロゲン化銀写真感光材料を塗布する工程で処理する前にカットするカッティング工程 A を備えており、迅速性処理が可能でかつ環境適性も向上する。

【 0 1 8 0 】 ロール状のハロゲン化銀写真感光材料を収 (処理液処方 1 リットルあたり)

< 発色現像主薬含有部分液 >

水	7 0 0 m l
亜硫酸ナトリウム	0 . 4 g
ジエチレントリアミン 5 酢酸 5 ナトリウム	3 . 0 g
p - トルエンスルホン酸	3 0 . 0 g
4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - (β - (メタンスルホンアミド) エチル) アニリン硫酸塩 (C D - 3)	4 0 . 0 g
水を加えて 1 l とする。	

納した元巻きマガジン 6 0 0 がセットされており、この感光材料を送出しローラ 6 0 1 により送出す。このハロゲン化銀写真感光材料は、カッティング工程 A に備えられるカッター 6 0 1 等の切断手段により切断してシート状のハロゲン化銀写真感光材料にする。

【 0 1 8 1 】 露光工程 B には、光源 6 1 0、レンズ光学系 6 1 1 が備えられ、ネガフィルム N の画像をシート状のハロゲン化銀写真感光材料 P に露光し、搬送手段 6 1 2 により塗布する工程へ搬送する。

【 0 1 8 2 】 図 1 2 はハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機のさらに他の実施の形態の概略構成図である。この実施の形態では、現像工程 C D が図 1、図 2、図 9 及び図 1 0 と同様に構成されるが、定着漂白工程 B F には、液供給部 4 0 に備えられている。この液供給部 4 0 には液供給パイプ 4 2 が設けられ、液供給パイプ 4 2 内は、2 つの部屋 9 1 a、9 1 b に分割されている。それぞれの 2 つの部屋 9 1 a、9 1 b には、それぞれベローズポンプやチューブポンプ等のポンプ P を介して処理液タンク 4 5 a、4 5 b から処理液 a、b が供給されて満たされ、塗布吐出口 4 3 a、4 3 b から液が吐出され、液供給パイプ 4 2 の壁面を流れる間に c 液、d 液が混合される。

【 0 1 8 3 】 定着漂白工程 B F の処理液は、漂白剤を含有する部分液及び定着剤を含有する部分液の少なくとも 2 溶液からなり、これらの c 液、d 液が塗布パイプ 4 2 の壁面上で予め混合され、この混合液をハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面 P 1 上に供給するから処理時間の短縮が可能である。

【 0 1 8 4 】 この発明で現像処理工程 C D は、ハロゲン化銀写真感光材料に最初の発色現像用の部分液を供給してから、次の定着漂白工程 B F の処理液を供給するまでのことを言い、現像処理工程 C D にはスクイズ部 3 0 及びヒータ 1 3、1 4 が配置され、定着漂白工程 B F にも同様にスクイズ部 3 0 及びヒータ 1 5、1 6 が配置されている。

〔実施例 2〕 実施例 1 において、塗布部を図 6 で示されるものに変更した。塗布ローラの材質を下記表 1 に示すように変化させ、塗布ローラのアルカリ含有部分液との接触角を表 1 のように変化させて実験を行った。その条件及び実験結果を以下に示す。

40 件及び実験結果を以下に示す。

【0185】水酸化カリウムまたは50%硫酸を用いて pH2.0に調整する。

＜アルカリ含有部分液＞

水	600ml
ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	3.0g
炭酸カリウム	80.0g
p-トルエンスルホン酸	20.0g

水を加えて1lとする。

【0186】水酸化カリウムまたは50%硫酸を用いて pH13.0に調整する。

【0187】漂白定着処理、及び安定化処理工程は、コニカ（株）製のCPK-2-J1プロセス用処理剤を用いて処理を行った。

【0188】処理工程は以下の通りである。

【0189】

工程	時間	温度
プレヒート	2秒	70℃
発色現像処理工程	10秒	55℃
漂白定着処理工程	12秒	38℃
安定工程	15秒	38℃
乾燥工程	15秒	70℃

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、コニカ製カラーペーパーQA-A6を用い、ペーパー幅300mm、ペーパー長さ420mmのものを用いた。前記カラーペーパーはヒートローラにより加熱され、スクイズローラはテフロンコートしたフェノール樹脂ローラを用いた。

【0190】前記カラーペーパーを1m²処理した後に液供給部の下部ローラ部を観察し、以下の基準で評価した。

【0191】○：問題となる汚れはない。

【0192】△：若干の汚れがある。

【0193】×：明らかに汚れがあり、ペーパーに汚れが付着する。

【0194】液供給部は、千鳥の多孔のものを用いた。液供給部は円筒形になっており、外径20mmであり、孔径は0.1mmで孔のピッチは0.2mmで1列に1440個の孔が開いている。液供給は1m²当りそれぞれ60mlに設定した。距離L1は液供給部を回転させ角度をつけることと、液供給部の高さを変え、ペーパーと液供給部の下端との隙間（L2）を変えることで行った。液供給部を回転させる方向は、搬送方向後段側である。

【0195】現像ムラは以下の基準で評価した。

【0196】◎：全く現像ムラがない。

【0197】○：端部でわずかな現像ムラがある。

【0198】△：端部で明らかな現像ムラがある。

【0199】×：全体的にムラがある。

表1

【0200】

実験NO.	塗布ローラの材質	塗布ローラの処理液との接触角	現象ムラ	下部ローラの汚れ
1-1	ポリエチレン	70°	△	○
1-2	テフロン	82°	△	○
1-3	フェノール樹脂	60°	△～○	○
1-4	フェノール樹脂+6ナイロンのラミネート	40°	◎	○
1-5	ポリビニルアルコール	55°	○	○
1-6	SUS316L	30°	◎	○
1-7	フェノール樹脂+ポリウレタンのラミネート	20°	◎	○
1-8	ニッケル	10°	○	○～△
	ガラス	5°	○～△	○～△

【0201】前記表1より明らかなように、塗布ローラの処理液との接触角を5度～60度の範囲にすることで、良好な現像ムラ防止効果を奏し、下部ローラの汚れも発生しないことがわかる。特に10度～55度が好ましく、さらに20度～40度が最も好ましいことがわか

る。

【実施例3】実施例1-5において、塗布ローラの総処理液供給量を表2のように設定して、同様の評価を行った。

表2

-[0 2 0 2]

実験NO.	処理液供給量	現像ムラ	下部ローラの汚れ
2-1	5 ml	△	○
2-2	10 ml	○～△	○
2-3	20 ml	○	○
2-4	30 ml	○	○
2-5	60 ml	○	○
2-6	120 ml	○	○～△
2-7	160 ml	○～△	△
2-8	200 ml	△	△

【 0 2 0 3 】表 2 より明かなように、塗布ローラの総処理液供給量を感光材料 1 m² 当たり 1 0 m l ～ 1 6 0 m l の範囲にすることで、この発明の効果をより奏することができる。

【実施例 4】実施例 1 の図 1 の装置で、感光材料の処理温度を下記表 3 のように変化させ、実験を行った。処理液の組成は実施例 2 のものを使用した。

【 0 2 0 4 】液供給パイプはスリット型のものを用いた。材質は SUS 3 1 6 L である。液供給部は円筒型に

なっており、外径 4 0 mm であり、スリット幅は 0 . 1 mm であり、発色現像主薬含有部分液の供給口はパイプ下端より円周方向に 1 5 mm の箇所設けた。アルカリ含有部分液の供給口はパイプ下端より円周方向に 2 5 mm の箇所設けた。

【 0 2 0 5 】実施例 1 と同様の評価を行った。

【 0 2 0 6 】表 3

【 0 2 0 7 】

実験NO	感光材料の温度 (°C)	現像ムラ	下部ローラの汚れ
3-1	40	△	△
3-2	45	○	○
3-3	50	○	○
3-4	60	◎	○
3-5	70	◎	○
3-6	80	◎	○
3-7	90	○	○
3-8	95	○～△	○

【 0 2 0 8 】表 3 より、感材の温度を 4 5 °C 以上にすることで良好な現像ムラ防止効果を奏し、下部ローラの汚れの発生もないことがわかる。

【実施例 5】実施例 1 の図 9 の装置で、混合された処理液の感光材料の画像形成面に塗布されるまでの液流路距離を下記表 4 のように変化させ、実験を行った。処理液の組成は実施例 2 のものを使用した。発色現像主薬含有部分液とアルカリ部分液が混合される地点から感光材料

まで流路距離は、液供給口を移動させることで行った。その他の条件は実施例 2 - 5 と同様にした。液だまりの容積は 2 0 m l に設定した。

【 0 2 0 9 】実施例 1 と同様の評価を行なった。また現像後液だまり周辺のテーブルの汚れを観察し、実施例 1 と同様の評価をした。

【 0 2 1 0 】表 4

【 0 2 1 1 】

実験NO	流路距離 (mm)	現像ムラ	テーブルの汚れ
4-1	3	○～△	○
4-2	5	○	○
4-3	10	◎	○
4-4	30	◎	○
4-5	50	◎	○
4-6	100	◎	○～△
4-7	150	○	△
4-8	180	○	△

【 0 2 1 2 】表 4 より、液流路距離を 5 mm ～ 1 5 0 m m にすることで良好な現像ムラ防止効果を奏し、下部ローラの汚れの発生もないことがわかる。

【実施例 6】この実施の形態では、図 1 1 に示すようにハロゲン化銀写真感光材料 P を処理する前にカットする

光材料 P をロール状に巻いた元巻きマガジン 6 0 0 がセットされ、マガジン 6 0 0 からハロゲン化銀写真感光材料 P が引き出されてカッター 6 0 1 によりカットされる。カットされたシート状のハロゲン化銀写真感光材料 P は、露光工程 B に送られる。露光工程 B では、搬送手段 6 1 2 上にセットされたシート状のハロゲン化銀写真感光材料 P にネガフィルム N の画像を露光する。

【 0 2 1 3 】露光されたハロゲン化銀写真感光材料 P は、現像工程 C D に送られ、この現像工程 C D には、ハロゲン化銀写真感光材料 P を搬送する搬送路 3 が形成され、この搬送路 3 は水平方向に備えられている。ハロゲン化銀写真感光材料 P は、現像工程 C D に搬入される前にカットされたシート状であり、画像形成面を上側にして搬送され、現像工程 C D でハロゲン化銀写真感光材料 P の現像処理を行ない、次工程 C に送られる。

【 0 2 1 4 】この図 1 1 の装置を用い、実施例 5 の条件で予めカットされた感光材料 1 2 7 mm × 8 9 mm のサイズのものを 5 m² 処理した。ただし流路距離は 1 0 m とした。実施例 1 と同様の評価を行い、現像ムラ、テーブルの汚れとともに良好な結果を得た。

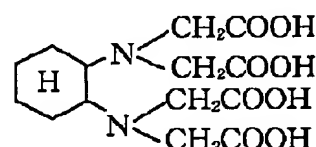
【実施例 7】実施例 1 の図 1 0 の装置で、漂白成分を含

む部分液と定着成分を含む部分液を以下のように調整し、実施例 2 ～ 3 と同様に実験を行った。

漂白成分を含む部分液 1 l 当たりの添加量
漂白剤 (表 1 に記載) 0. 4 モル
アンモニア水で pH を 5. 0 とする。

定着成分を含む部分液
チオ硫酸アンモニウム 0. 8 モル
亜硫酸アンモニウム 0. 0 2 モル
感光材料中の残留銀量を測定し、実施例 2 と同様の基準で現像ムラを評価した。また、漂白定着処理工程部での下部ローラの汚れを評価した。また、表 5 で CyDTA は下記の化合物である。

【 0 2 1 5 】



【 0 2 1 6 】表 5

20 【 0 2 1 7 】

実験NO.		残留銀量	現像ムラ	下部ローラの汚れ
5-1	CyDTA の Fe 錯塩	1.2 mg/m ²	△	△
5-2	(A-5) の Fe 錯塩	0.3 mg/m ²	○	○
5-3	(A-6) の Fe 錯塩	0.2 mg/m ²	○	○
5-4	(I-1) の Fe 錯塩	0.4 mg/m ²	○	○
5-5	(I-3) の Fe 錯塩	0.3 mg/m ²	○	○
5-6	(III-1) の Fe 錯塩	0.3 mg/m ²	○	○
5-7	(A-10) の Fe 錯塩	0.3 mg/m ²	○～△	△

【 0 2 1 8 】【実施例 8】図 1 3 は少なくとも 2 つの部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段と、供給すると同時に、混合する装置の概念図である。液供給パイプに 2 本のスリットが設けられていて、その一端が部分液の収納手段に接続されている。液供給ポンプによって処理液供給口 2 3 より感光材料に供給される。スリット幅は 0. 0 5 mm ～ 0. 5 mm が好ましい。また 2 5 a、2 5 b には、発色現像主薬含有部分液やアルカリ含有部分液等が収納されている。感光材料 P 1 は一定速度で搬送されるため、画像形成面に供給されると同時に、画像形成面で混合される。

【 0 2 1 9 】

【発明の効果】以上説明したように、請求項 1 記載の発明では、少なくとも 2 つの部分液を個別に収納する収納部を有し、この部分液を混合後にハロゲン化銀写真感光材料に供給する供給手段を有し、それぞれの部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給される前に混合すること

く、液の酸化劣化がなく、また 2 液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

【 0 2 2 0 】請求項 2 記載の発明では、ハロゲン化銀写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有し、ハロゲン化銀写真感光材料を直接に加熱することで効率的に加熱することができ、この加熱されたハロゲン化銀写真感光材料に処理液を供給することで迅速処理が可能である。

【 0 2 2 1 】請求項 3 記載の発明では、ハロゲン化銀写真感光材料を 4 5 ℃ 以上に加熱する加熱手段を有し、ハロゲン化銀写真感光材料を 4 5 ℃ 以上に加熱することで、より迅速処理が可能である。

【 0 2 2 2 】請求項 4 記載の発明では、供給手段における処理液供給量を、ハロゲン化銀写真感光材料 1 m² 当たり 1 0 ml ～ 1 6 0 ml に制御する制御手段を有し、処理液供給量が設定より小さいと供給不足であり、設定より大きいと無駄になるが、処理液供給量を 1 m² 当たり 1 0 ml ～ 1 6 0 ml に設定することで、適量の処理液を塗布供給することができ、かつ自動現像機のコンバ

タト化が可能である。

【0223】請求項5記載の発明では、部分液を混合したハロゲン化銀写真感光材料用処理液が液流路を経由して、前記ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に塗布され、液流路距離が5mm～150mmであり、処理液が液流路距離を流れてハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に塗布供給され、処理液をハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に均一に塗布供給することができる。

【0224】請求項6記載の発明では、ハロゲン化銀写真感光材料用処理液を混合後にハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段が、1ml～100mlの液だまりとなるように制御する制御手段を有し、処理液供給量が設定より小さいと供給不足であり、設定より大きいと無駄になるが、1ml～100mlの液だまりとなるように制御することで、適量の処理液を塗布供給することができ、現像ムラの発生が防止でき、かつ自動現像機のコンパクト化が可能である。

【0225】請求項7記載の発明では、ハロゲン化銀写真感光材料用処理液を混合後にハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段が、攪拌ローラで構成され、簡単な構成で2溶液を混合してハロゲン化銀写真感光材料に供給され、処理液のたれ等による自動現像機部材の汚れが低減できる。

【0226】請求項8記載の発明では、ハロゲン化銀写真感光材料用処理液を混合後にハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段が、少なくとも2つ以上の部分液を各々供給する吐出口を有し、その吐出口から前記部分液が前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給される間で混合され、簡単な構造で混合でき、しかもハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に処理液を均一に塗布供給することができる。

【0227】請求項9記載の発明では、塗布吐出口の形状がスリット状であり、処理液のたれ等による自動現像機部材の汚れが低減でき、しかも簡単な構造で、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に処理液を均一に塗布供給することができる。

【0228】請求項10記載の発明では、ハロゲン化銀写真感光材料を塗布する工程で処理する前にカットすることで、迅速性処理が可能でかつ環境適性も向上する。

【0229】請求項11記載の発明では、供給手段の液接部とハロゲン化銀写真感光材料用処理液の少なくとも一つとの接触角を5度～60度の範囲に制御する接触角制御手段を有し、処理液との接触角が設定より小さいと、塗布が塗布膜が薄くなり過ぎ、一方設定より大きいと塗布膜が厚くなり過ぎるが、処理液との接触角を5度～50度に制御することで、塗布膜を均一かつ適切な厚さにすることができる。

【0230】請求項12記載の発明では、塗布工程が現像工程であり、少なくとも現像主薬を含有する部分液とアルカリを含有する部分液であり、現像処理工程の処理

液が現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を含有する部分液の少なくとも2溶液からなり、それぞれの部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給される前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

【0231】請求項13記載の発明では、塗布工程が漂白定着工程であり、少なくとも漂白剤を含有する部分液と定着剤を含有する部分液であり、処理液が漂白剤を含有する部分液及び定着剤を含有する部分液の少なくとも2溶液からなり、それぞれの部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給される前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

【0232】請求項14記載の発明では、漂白剤が一般式(A)、(I)、(II)、(III)示される化合物の第2鉄錯塩の少なくとも一つを含有し、一般式(A)、(I)、(II)、(III)示される化合物の第2鉄錯塩の少なくとも一つを含有する漂白剤の部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給される前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

【0233】請求項15記載の発明では、少なくとも2つの部分液を個別に収納する収納部を有し、部分液をハロゲン化銀写真感光材料に供給する手段を有し、部分液が供給された部分が実質的に同一部分であり、それぞれの供給された部分液が実質的に同一部分であり、ハロゲン化銀写真感光材料に供給される前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また2液の混合度合いの変動等による処理ムラが防止される。

【0234】請求項16記載の発明では、ハロゲン化銀写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有し、ハロゲン化銀写真感光材料を直接に加熱して処理液を供給することで迅速処理が可能である。

【0235】請求項17記載の発明では、供給手段における処理液供給量を、ハロゲン化銀写真感光材料1m²当たり10ml～160mlに制御する制御手段を有し、処理液供給量が設定より小さいと供給不足であり、設定より大きいと無駄になるが、処理液供給量を1m²当たり10ml～160mlに設定することで、適量の処理液を塗布供給することができ、かつ自動現像機のコンパクト化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機の現像工程の概略構成図である。

【図2】液供給部の拡大概略構成図である。

【図3】液供給部の拡大概略構成図である。

【図 4】液供給部の拡大概略構成図である。

【図 5】液供給部の拡大概略構成図である。

【図 6】液供給部の拡大概略構成図である。

【図 7】液供給部の拡大概略構成図である。

【図 8】液供給部の拡大概略構成図である。

【図 9】液供給部の拡大概略構成図である。

【図 10】液供給部の拡大概略構成図である。

【図 11】ハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機のさらに他の実施の形態の概略構成図である。

【図 12】ハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機のさらに他の実施の形態の概略構成図である。

【図 13】塗布供給部の拡大概略構成図である。

【図 14】接触角の測定法を説明する図である。

【符号の説明】

CD 現像処理工程

BF 漂白定着処理工程

ST 安定処理工程

DR 乾燥工程

3 ハロゲン化銀写真感光材料 P を搬送する搬送路

21 塗布ローラ

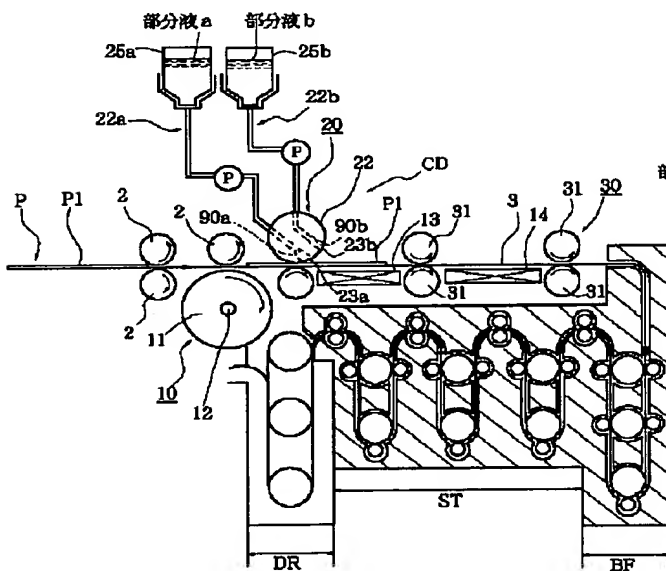
22a, 22b 処理液供給手段

23a, 23b 塗布吐出口

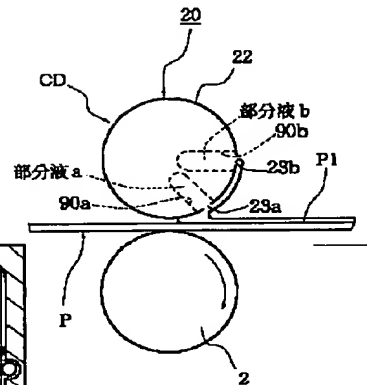
P ハロゲン化銀写真感光材料

P1 ハロゲン化銀写真感光材料 P の画像形成面

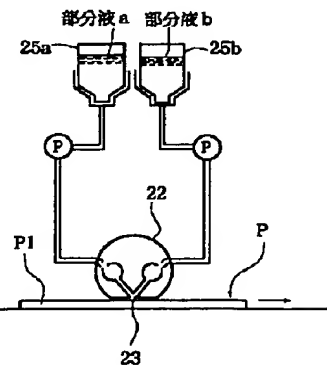
【図 1】



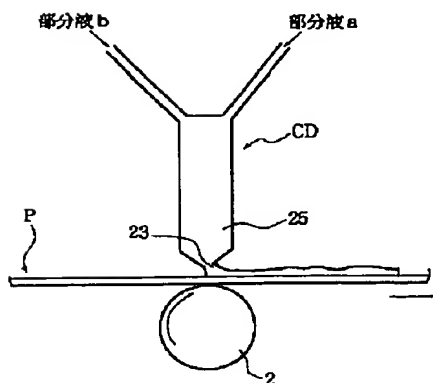
【図 2】



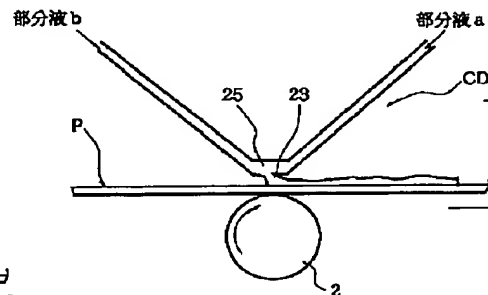
【図 13】



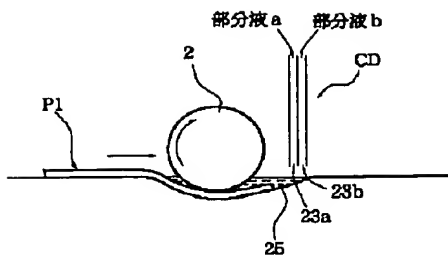
【図 3】



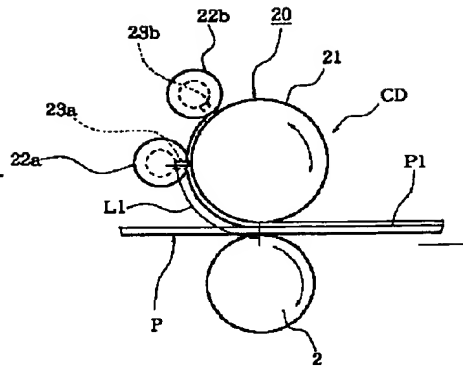
【図 4】



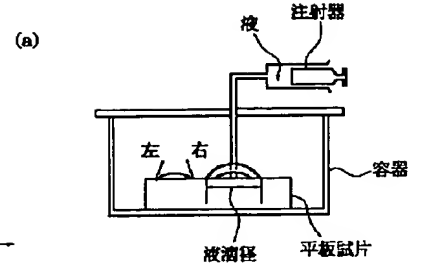
【 図 5 】



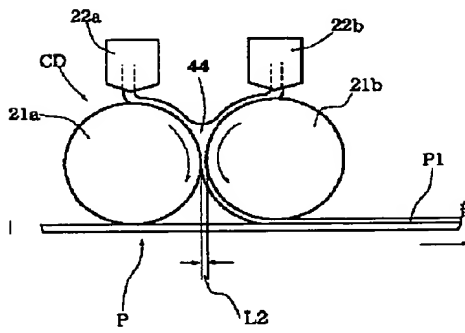
【 図 6 】



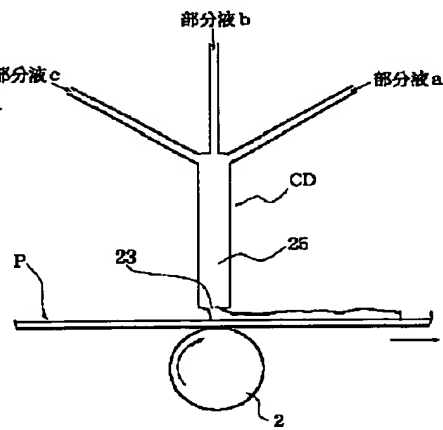
【 図 1 4 】



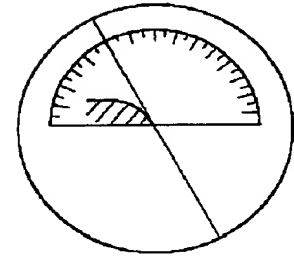
【 図 7 】



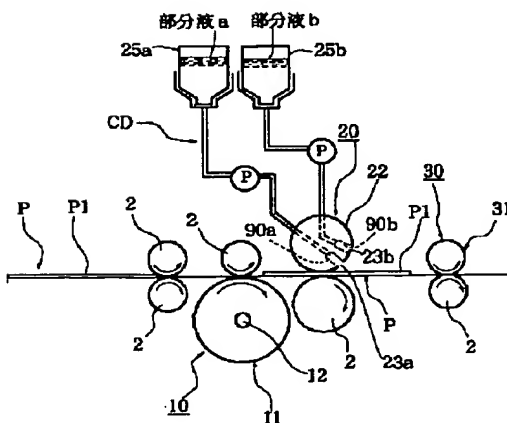
【 図 8 】



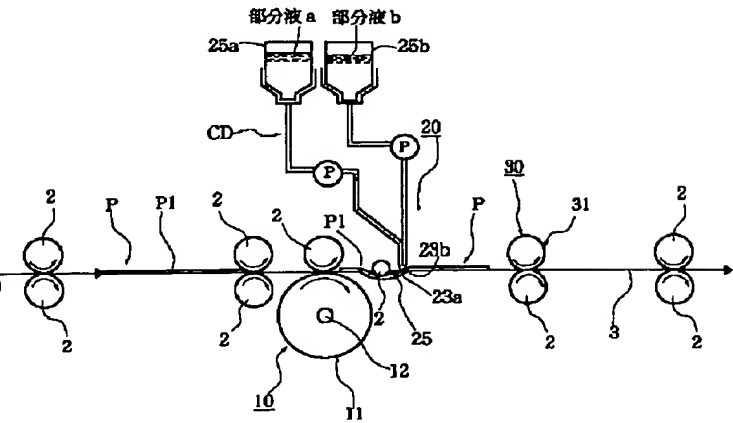
(b)



【 図 9 】



【 図 1 0 】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.